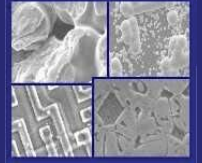




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**GEOQUÍMICA E INTEGRIDADE MINERALÓGICA DE
RESERVATÓRIOS DO CAMPO DE BURACICA PARA
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂**

LIA WEIGERT BRESSAN

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

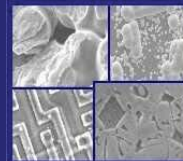
Março, 2009



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

GEOQUÍMICA E INTEGRIDADE MINERALÓGICA DE RESERVATÓRIOS DO CAMPO DE BURACICA PARA ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂

LIA WEIGERT BRESSAN

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

ORIENTADOR: PROF. DR. João Marcelo Medina Ketzer

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Março, 2009

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Marcelo Medina Ketzer
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Jeane Estela Dullius
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Jorge Alberto Villwock
Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço á PETROBRAS/Cenpes pelo incentivo financeiro à pesquisa e especialmente à Rodolfo Dino, pela coleta das amostras.

Ao professor João Marcelo Medina Ketzer pela orientação, incentivo e apoio durante toda a realização do mestrado.

Ao Rodrigo Iglesias pela co-orientação sempre muito paciente e atenciosa.

Aos todos os meus amigos do CEPAC, especialmente ao Felipe e ao Marti, pelo apoio na realização dos experimentos; a Gesi e Anderson, pelas análises petrográficas; a Vivi pela ajuda inicial nos experimentos; a Déa, a Cláudia, a Luli, a Martinha, a Gabi, o Alex, a Natacha e o Cristian que me ajudaram muito quando nem eu mais acreditava que tinha capacidade para realizar tal tarefa.

À todos os meus amigos do CEPAC e da FAQUI, professores, funcionários e alunos que se tornaram amigos e que de alguma forma me ajudaram na realização desta.

À minha família pelo apoio incondicional e decisivo nas horas em que mais precisava.

Ao Cristiano pela paciência, consideração, apoio e incentivo em todos os momentos.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	20
ABSTRACT	21
1. INTRODUÇÃO	22
1.1. Geologia da Área	28
2. OBJETIVOS	31
2.1. Objetivos Específicos	31
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
3.1. Caracterização da rocha-reservatório	32
3.2. Amostras	33
3.2.1. Aspecto físico das amostras	36
3.3. Reações	36
3.3.1. Reações em Batelada.....	36
3.3.2. Reações de fluxo contínuo	39
3.3.3. Condições de reação	41
3.3.4. Influência do pH.....	41
3.3.5. Quantidade de reagentes	42
3.3.6. Tempo de Reação	42
3.3.7. Autoclaves	43
3.4. Metodologias para análise dos resultados	44
3.5. Resultados	44
3.6. Modelagem Numérica	49
4. METODOLOGIA	51
5. RESULTADOS	57
5.1. Amostras poço A (pré-injeção de CO ₂).....	57
5.1.1. Análise petrográfica	57
5.1.2. Análises Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	59
5.1.3. Análise da água deionizada e solução salina	69

5.1.4. Variação pH	74
5.1.5. Modelagem Geoquímica de equilíbrio	79
5.2. Amostras poço B - durante a injeção	88
5.2.1. Amostra SE 29_08.....	88
5.2.2. Amostra SE 30_08.....	98
5.2.3. Amostra SE_31_08.....	106
5.2.4. Amostra SE 34_08.....	112
5.3. Amostras pós-injeção	119
5.3.1. Análise petrográfica	120
5.3.2. Análise Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	122
5.3.3. Análise da água deionizada e solução salina	142
5.3.4. Variação do pH	146
5.3.5. Modelagem geoquímica de equilíbrio	150
6. DISCUSSÃO	156
7. CONCLUSÃO.....	173
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	176
ANEXOS	183

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Variações dos níveis de CO₂ desde 450 mil anos atrás (em azul), demonstrando aumento sensível a partir de 1850 (em vermelho). (Hansen, J. *Climate Change* 68, 269. 2005).....24
- Figura 1.2: Esquema Recuperação Avançada de Petróleo pelo método miscível (EOR).....26
- Figura 1.3: A localização da Bacia do Recôncavo, sua extensão e seus campos: em verde os campos de óleo e em vermelho os campos de gás natural, seta laranja indica o campo de Buracica. (Rocha, P. S et al., 2007).28
- Figura 1.4: Coluna Estratigráfica identificando a Formação Sergi (indicada pela seta laranja), inserida no contexto geotectônico pré-rifte, bem como a Geocronologia da mesma (Juro-Cretácea).29
- Figura 3.1: Diagrama mostrando equipamentos para realização dos experimentos. Observa-se que o CO₂ passa por uma bomba que comprime o gás até a pressão desejada e em seguida é injetada dentro da célula de reação (Mito et al. 2008).37
- Figura 3.2: Esquema da micro autoclave: 1) Tampa de rosca ; 2) Cone de contenção; 3) Gelo seco; 4) Malha de Pt; 5) Solução; 6) Amostra de Rocha; 7) Revestimento de Hastelloy –C ; 8) Poço para o termopar; 9) Válvula de alta pressão (Hashida et al., 2005).....38
- Figura 3.3: Autoclave simulando pequena quantidade de água e o vapor formado em contato com as amostras de rocha (Lin et al., 2008).38
- Figura 3.4: Diagrama do sistema de fluxo e agitação utilizado no estudo dos autores. No aparato observa-se a entrada da solução, logo após uma bomba que coleta amostras para realizar cromatografia líquida e após a passagem da solução pelo sistema reacional até a saída com sistemas de filtração para identificação de componentes dissolvidos (Devidal et al., 1997). ...39
- Figura 3.5: Diagrama da reação montada pelos autores onde podemos observar três bombas seringa que servem de amostradores para conhecer a composição do fluido inicial, depois de passar pelas rochas presentes na coluna e ao final do experimento (Bateman et al., 2005).40
- Figura 3.6: Diagrama do complexo sistema montado para as reações de fluxo, no qual é possível observar o sistema de bombas para injeção e retirada do fluido reativo e reagido, a localização das amostra e, do sistema de aquecimento (Wigand et al., 2008).40

- Figura 3.7: Imagem de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) mostrando a corrosão de dolomita e calcita durante os experimentos realizados pelos autores (Bateman et al., 2005).....45
- Figura 3.8: Análise do MEV da fosterita com precipitação da magnesita para (a) 68 h, 95°C e 100 bar (c) 240 h, 95°C e 100 bar (d) 377 h a 95°C e 100 bar e (b) Detalhe: Partícula de magnesita formada com 68 h de reação sob grãos de fosterita (Giammar et al., 2005).....46
- Figura 3.9: Análise da Fosterita no MEV: (a) Fosterita não reagida (b) Fosterita reagida por 73 h (c) e por 176 h (d) Reagida a 95°C e 100 bar numa solução diluída. Em (e) e (f) Análise EDX da fosterita reagida e da mesma não reagida (Giammar et al., 2005).....47
- Figura 3. 10: (a) Concentração inicial das espécies em função do tempo de reação (Bateman et al., 2005).....50
- Figura 3.11: Diferenças entre os dados obtidos experimentalmente e através do modelo. Em linhas os dados obtidos pelos modelos e em símbolos os resultados obtidos experimentalmente (Bateman et al., 2005).50
- Figura 4.1: Esquema representativo dos equipamentos montados para os experimentos.....53
- Figura 5.2: (a) amostra na acetona início; (b) amostra depois de 24 horas na acetona.60
- Figura 5.3: Imagem no MEV com 1500x de aumento, e utilizando como detector elétrons secundários (SE) mostrando aglomerados de caulinitas do tipo “booklet” entre os grãos em amostras ainda sem terem sido reagidas..61
- Figura 5.4: Imagem no MEV com 5000x de aumento utilizando como detector elétrons “Backscatter” (BSE) mostrando a formação de um Argilomineral, provavelmente a esmectita em amostras ainda sem terem sido reagidas.61
- Figura 5.5: Imagem no MEV com 1600x de aumento, e utilizando como detector elétrons secundários (SE) mostrando um K-feldspato parcialmente dissolvido em amostras ainda sem terem sido reagidas.....62
- Figura 5.6: Imagem no MEV com aumento de 2000X utilizando como detecto BSE mostrando um K-feldspato parcialmente dissolvido na amostra submetida à condição campo, com água deionizada.63
- Figura 5.7: Imagem no MEV com aumento de 2000X utilizando detector SE e mostrando a formação de caulinita do tipo “booklet” na amostra submetida à condição campo com água deionizada.63

- Figura 5.8: Imagem no MEV (a) com detector BSE e 625x de aumento, mostra a dissolução parcial de K-feldspato e (b) com mesmo detector e aumento de 1290x, mostrando dissolução parcial de K-feldspato nas amostras submetidas às condições intermediária e supercrítica com água deionizada.....65
- Figura 5.9: Imagem no MEV com aumento de 625X utilizando detector BSE e mostrando um grande aglomerado de caulinita do tipo “booklet” na amostra submetida às condições intermediária e supercrítica com água deionizada.....65
- Figura 5.10: Imagem no MEV com aumento de 2451X utilizando detector BSE. A flecha laranja indica um cristal de halita no centro de um K-feldspato, formado na condição campo, com solução salina.....66
- Figura 5.11: Imagem no MEV com aumento de 5000X utilizando detector BSE. Cristais de halita formados na condição intermediária e supercrítica, com solução salina.67
- Figura 5.12: Imagem no MEV com aumento de 2688X utilizando detector BSE. Cristais de halita formados na condição intermediária e supercrítica, com solução salina sob esmectita.67
- Figura 5.13: Imagem no MEV com aumento de 700X utilizando detector BSE e mostrando em (a) e (b) grandes aglomerados de caulinita do tipo “booklet” na amostra submetida às condições intermediária e supercrítica com solução salina.68
- Figura 5.14: Corrosão do reator de aço inoxidável71
- Figura 5.16 Variação pH ocorridas durante a condição campo com água deionizada. Observa-se que no experimento intitulado campo1 em azul, o pH inicia-se mais alto e no final diminui. Na duplicata, campo 1B, em verde, ele inicia-se mais baixo e no final aumenta um pouco, continuando ácido. 74
- Figura 5.17 Variação pH condição intermediária com água deionizada. Observa-se que no experimento intitulado inter 1 em azul, o pH inicia-se mais alto (básico) e no final diminui continuando básico. Na duplicata (inter 1B) ele inicia-se mais baixo e no final aumenta um pouco, continuando ácido.....75
- Figura 5.18 Variação pH condição supercrítica com água deionizada. Observa-se que no experimento intitulado super 1, em azul, o pH inicia-se mais alto e no final diminui. Na duplicata (super 1B) ele inicia-se mais baixo e no final aumenta um pouco, continuando ácido.....76
- Figura 5.19 Variação pH condição campo, com solução salina. Observa-se que no experimento intitulado campo1, em amarelo, o pH inicia-se mais baixo e

- no final aumenta um pouco, permanecendo ácido. Na duplicata (campo 1B) o mesmo é observado. 77
- Figura 5.20 Variação pH condição intermediária com solução salina. Observa-se que o pH inicial é o mesmo para os dois, no final os dois experimentos apresentam diminuição do pH, ficando mais ácidos. 78
- Figura 5.21 Variação pH condição supercrítica com solução salina. Observa-se que o pH inicial é o mesmo para os dois, no final os dois experimentos apresentam diminuição do pH, ficando mais ácidos. 78
- Figura 5.22: Micrografias óticas de lâminas petrográficas. Visão geral em luz natural da amostra SE-08-29 mostrando a composição detrítica (Qtz: quartzo monocrystalino) e diagenética (Pd: pseudomatriz argilosa). 90
- Figura 5.23: Micrografias óticas de lâminas petrográficas. (A) Visão geral em luz natural da amostra SE-08-29 mostrando a composição detrítica (Qtz: quartzo monocrystalino; Kf: feldspato potássico) e diagenética (Pm: poro móldico; Pd: pseudomatriz). 91
- Figura 5.24: Imagem no MEV com 20000x de aumento utilizando detector SE mostrando nas setas laranja a formação de calcitas microcristalina em amostras do poço B. 92
- Figura 5.25: Imagem no MEV com 40000x de aumento utilizando detector SE, detalhe da figura 5.24 mostrando nas setas laranja a formação de calcitas microcristalina em amostras do poço B. 92
- Figura 5.26: Argilominerais mecanicamente infiltrados (esmectita e/ou illita/esmectita, setas) abundantes na amostra SE-30-08 vistos em luz polarizada. 99
- Figura 5.28: Imagem no MEV com 550x de aumento utilizando detector SE mostrando um grão de K-feldspato parcialmente dissolvido nas amostras do poço B. 100
- Figura 5.29: Visão geral da amostra SE-08-31 em luz polarizada mostrando a composição detrítica dominante (Qtz: quartzo; Kf: feldspato potássico). Notar a total cimentação carbonática (calcita, Ca) obliterando completamente os poros da amostra. 107
- Figura 5.30: Micrografia da amostra SE-08-31 onde se observa a cimentação carbonática intergranular (calcita poiquilotópica, Ca). 108
- Figura 5.32: Imagem no MEV com 1286x de aumento utilizando como detector SE mostrando a dissolução de K-feldspato 115

- Figura 5.33: Micrografias óticas de lâminas petrográficas. (A) Visão geral em luz natural da amostra SE-08-01 mostrando a composição detrítica composta predominantemente por quartzo monocristalino (Qtz) e feldspato potássico (Kf). Porosidade primária intergranular comum (Pp). Observar a dissolução parcial dos grãos de feldspato (setas)..... 121
- Figura 5.35: Imagem no MEV com 600x de aumento e detector SE mostrando a dissolução K-feldspato nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos..... 123
- Figura 5.36: Imagem no MEV com 3000x de aumento e detector SE mostrando a dissolução ou albitização de K-feldspato nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos..... 123
- Figura 5.37: Imagem no MEV com 600x de aumento e detector SE mostrando caulinita intergranular nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos..... 124
- Figura 5.38: Imagem no MEV com 4000x de aumento e detector SE mostrando hábito das caulinitas (“booklet”) nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos. 124
- Figura 5.39: Imagem no MEV com 336x de aumento e detector SE mostrando a dissolução de K-feldspato indicado pela seta azul e formação de caulinitas indicada pela seta laranja nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos..... 125
- Figura 5.40: Imagem no MEV com 625x de aumento e detector SE mostrando Grão de K-feldspato bastante nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos..... 126
- Figura 5.41: Imagem no MEV com 2500x de aumento e detector SE mostrando detalhe do grão de K-feldspato nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos. 126
- Figura 5.42: Imagem no MEV com 500x de aumento e detector BSE mostrando grão de K-feldspato bastante dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição campo..... 127
- Figura 5.43: Imagem no MEV com 4000x de aumento e detector BSE mostrando detalhe da caulinita tipo “booklet” nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição campo..... 128
- Figura 5.44: Imagem no MEV com 4000x de aumento e detector BSE a seta laranja indica calcita presente em K-feldspato dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição campo. 129

- Figura 5.45: Imagem no MEV com 10000x de aumento e detector BSE detalhe da figura anterior calcita presente em K-feldspato dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição campo. 129
- Figura 5. 46: Imagem no MEV com 2000x de aumento e detector BSE seta laranja indicando dissolução de K-feldspato e seta azul indicando formação de caulinita nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição intermediária 130
- Figura 5.47: Imagem no MEV com 338x de aumento e detector BSE mostrando aglomerados de caulinita entre os grãos e recobrimdo parte deles nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição intermediária 131
- Figura 5.48: Imagem no MEV com 4000x de aumento e detector BSE mostrando dissolução de plagioclásio nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição intermediária 131
- Figura 5.49: Imagem no MEV com 1000x de aumento e detector BSE mostrando grão de K-feldspato praticamente todo dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição supercrítica..... 132
- Figura 5.50: Imagem no MEV com 1000x de aumento e detector BSE mostrando grão de K-feldspato parcialmente dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição supercrítica..... 133
- Figura 5.51: Imagem no MEV com 1500x de aumento e detector BSE mostrando dissolução de plagioclásio dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição supercrítica..... 133
- Figura 5.52: Imagem no MEV com 4000x de aumento e detector BSE zoom mostrando caulinitas arranjadas perfeitamente em “booklets” nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição supercrítica. 134
- Figura 5.53: Imagem no MEV com 4000x de aumento e detector BSE seta laranja mostrando carbonato de cálcio, calcita nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição supercrítica..... 134
- Figura 5.54: Imagem no MEV com 8000x de aumento e detector BSE zoom mostrando formação de carbonato de cálcio, calcita, seta laranja nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição supercrítica. 135

- Figura 5.55: Imagem no MEV com 1296x de aumento e detector SE mostrando dissolução de K-feldspato nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição campo. 136
- Figura 5.56: Imagem no MEV com 657x de aumento e detector SE mostrando grão coberto por cutículas de argilomineral, evidenciando a presença dos mesmos nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição campo. 136
- Figura 5.57: Imagem no MEV com 500x de aumento e detector SE mostrando grão de K-feldspato bastante dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição intermediária. 137
- Figura 5.58: Imagem no MEV com 313x de aumento e detector SE mostrando grão de K-feldspato bastante dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição intermediária. 138
- Figura 5.59: Imagem no MEV com 700x de aumento e detector SE mostrando grão de K-feldspato bastante dissolvido e um arranjo de caulinita no centro indicada pela seta laranja. Amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição intermediária. 138
- Figura 5.60: Imagem no MEV com 350x de aumento e detector SE caulinitas recobrimo grãos nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição intermediária. 139
- Figura 5.61: Imagem no MEV com 1250x de aumento e detector BSE mostrando caulinitas bem definidas nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição supercrítica. 140
- Figura 5.62: Imagem no MEV com 2000x de aumento e detector BSE mostrando caulinitas entre os grãos nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição supercrítica 140
- Figura 5.63: Imagem no MEV com 299x de aumento e detector SE mostrando dissolução de K-feldspato, indicado pela seta laranja, no centro da amostra do poço C, pós-injeção, no experimento com solução salina na condição supercrítica. 141
- Figura 5.64: Imagem no MEV com 200x de aumento e detector SE mostrando grãos dissolvidos de K-feldspato, seta laranja, e argilomineral entre os grãos, seta azul. Experimento com solução salina, condição supercrítica. 142
- Figura 5.65: Variação do pH para a condição campo com água deionizada. Verifica-se em roxo os experimentos intitulados campo 1 e em verde claro, a duplicata. 146

- Figura 5.66: Variação do pH para a condição intermediária com água deionizada. Observa-se que os experimentos aumentaram seu pH após a finalização dos mesmos, para os dois experimentos..... 147
- Figura 5.67: Variação do pH para a condição supercrítica com água deionizada, em roxo as variações evidenciadas no experimento intitulado super 1 e em verde claro, as variações na duplicata, intitulada super 1B 148
- Figura 5.68: Variação do pH para a condição campo com solução salina. Observa-se em amarelo o experimento campo 1 e em marrom a duplicata. O pH inicial era o mesmo, e ao final a duplicata apresentou menor diminuição em relação ao experimento campo1..... 148
- Figura 5.69:Variação do pH para a condição intermediária com solução salina, observa-se ao mesmo pH inicial para os dois experimentos e ao final a duplicata apresentou maior diminuição no pH. 149
- Figura 5.70:Variação do pH para a condição supercrítica com solução salina, observa-se que temos duas amostras de rochas diferentes, e pH iniciais diferentes. 150
- Figura 6.1 Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço A durante os experimentos com água deionizada. Foi observado mesmo comportamento em todas as condições. Observa-se nos quadrados os íons que seriam postos em solução e nos círculos os íons que seriam precipitados em novas fases minerais incorporados à rocha ou simplesmente reprecipitados..... 158
- Figura 6.2 Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço A durante os experimentos com solução salina. Observa-se em (a) e (b) nos quadrados os íons que seriam postos em solução e nos círculos os íons que seriam precipitados em novas fases minerais incorporados à rocha ou simplesmente reprecipitados, os losangos indicam os íons que precipitaram em uma condição e dissolveram na duplicata desta condição ou vice e versa..... 159
- Figura 6.3 Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço A nas simulações com água deionizada. Pode-se observar que no início havia os minerais indicados dentro do quadrado amarelo, representando a rocha, e os íons dissolvidos em solução, após o equilíbrio, albita e anortita não aparecem porque foram totalmente dissolvidas; esmectita e K-feldspato aparecem mais fracos porque foram parcialmente dissolvidos; dolomita e magnesita aparecem como possíveis precipitações. Calcita e muscovita não dissolveram e ainda aumentaram a massa representada pela cor mais escura. E quartzo permaneceu praticamente constante. Os íons aumentaram a concentração, representado pelo aumento no tamanho de seu círculo azul, cloro ficou constante. Ferro, potássio e alumínio foram dissolvidos da rocha..... 161

Figura 6.4: Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço A nas simulações com solução salina. Pode-se observar que no início havia os minerais indicados dentro do quadrado marrom claro, representando a rocha, e os íons dissolvidos em solução, após o equilíbrio, albita e anortita não aparecem porque foram totalmente dissolvidas; K-feldspato aparece mais fraco porque foi parcialmente dissolvido; Esmectita, quartzo, calcita e muscovita aparecem mais fortes porque não dissolveram e ainda aumentaram de concentração; dolomita e magnesita aparecem como possíveis precipitações. Os íons aumentaram a concentração, representado pelo aumento no tamanho de seu círculo azul claro, cloro ficou constante. Sulfato e cálcio diminuíram sua concentração representada pela diminuição de seu círculo. Ferro foi proveniente da dissolução de minerais da rocha. 162

Figura 6.4: Esquema representando a molhabilidade em campos de petróleo (a) e em aquíferos salinos (b) e a diferença de interação entre o CO₂ em contato com o óleo e com a solução salina para o caso dos aquíferos. 166

Figura 6.5. Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço C durante os experimentos com água deionizada. Observa-se nos quadrados os minerais que seriam dissolvidos, para a água deionizada todos os minerais foram dissolvidos. 167

Figura 6.6. Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço C durante os experimentos com solução salina para a condição supercrítica. Observa-se nos quadrados os íons que seriam dissolvidos e nos losangos os íons que precipitaram em uma condição e dissolveram na duplicata desta condição ou vice e versa..... 168

168

Figura 6.7 Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço C nas simulações com água deionizada. Pode-se observar que no início havia os minerais indicados dentro do quadrado amarelo, representando a rocha, e os íons dissolvidos em solução, após o equilíbrio, albita e anortita não aparecem porque foram totalmente dissolvidas; esmectita e K-feldspato aparecem mais fracos porque foram parcialmente dissolvidos; dolomita e hematita aparecem como possíveis precipitações. Calcita e muscovita não dissolveram e ainda aumentaram de concentração representada pela cor mais escura. E quartzo permaneceu praticamente constante. Os íons aumentaram a concentração, representado pelo aumento no tamanho de seu círculo azul, cloro ficou constante. Ferro, potássio e alumínio foram dissolvidos da rocha. 169

Figura 6.8: Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço C nas simulações com solução salina. Pode-se observar que no início havia os minerais indicados dentro do quadrado marrom claro, representando a rocha, e os íons dissolvidos em solução, após o equilíbrio, albita e

anortita não aparecem porque foram totalmente dissolvidas; K-feldspato e esmectita aparece mais fracos porque foi parcialmente dissolvidos; quartzo, calcita e muscovita aparecem mais fortes porque não dissolveram e ainda aumentaram de concentração; dolomita e hematita aparecem como possíveis precipitações. Os íons aumentaram a concentração, representado pelo aumento no tamanho de seu círculo azul claro, cloro ficou constante. Sulfato e cálcio diminuíram sua concentração representada pela diminuição de seu círculo. Ferro foi dissolvido da rocha..... 170

Figura 6.9: Formas de aprisionamento e a dependência do tempo envolvido no processo. (a) tipos de aprisionamento por tempo e (b) segurança envolvida no processo (Modificado de Bachu et al., 2007)..... 171

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Exemplo de composição do fluido sintético representando a água de formação do reservatório estudado . (Bateman et al., 2005).....	34
Tabela 3.2: Exemplo de composição da mistura de minerais preparados sinteticamente para representação das rochas existente no reservatório estudado (Sleipner) (Bateman et al., 2005).	35
Tabela 3.3: Resumo da variação da solubilidade da solução salina em função das temperaturas e da Pressão obtidas após os experimentos (Portier et al. 2005).....	48
Tabela 4.1: Quadro resumo das reações realizadas em laboratório.....	52
Tabela 4.2: Composição química da água deionizada e solução salina.....	54
Tabela 5.1 Composição mineralógica de amostras originais poço A.....	58
Tabela 5.2 Variação da concentração de íons da solução antes e após os experimentos.....	70
Tabela 5.3: Variação da composição dos íons antes e após os experimentos com solução salina	73
Tabela 5.4 Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com água deionizada.....	80
Tabela 5.5 Minerais com índices de saturação positivos para simulação com água deionizada.....	84
Tabela 5.6 Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com solução salina	85
Tabela 5.7 Minerais com índices de saturação positivos para simulação com solução salina.....	87
Tabela 5.8 Composição mineralógica da amostra SE 29_08	89
Tabela 5.9 Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com água deionizada.....	93
Tabela 5.10 Minerais com índices de saturação positivos para simulação com água deionizada.....	94
Tabela 5.11 Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com solução salina	96

Tabela 5.12 Minerais com índices de saturação positivos para simulação com solução salina	97
Tabela 5.13 Composição mineralógica da amostra SE 30_08	98
Tabela 5.14 Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com água deionizada	101
Tabela 5.15 Minerais com índices de saturação positivos para simulação com água deionizada	102
Tabela 5.16 Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com solução salina	103
Tabela 5.17 Minerais com índices de saturação positivos para simulação com solução salina	104
Tabela 5.18 Composição mineralógica da amostra SE 31_08	106
Tabela 5.19 Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com água deionizada	109
Tabela 5.20 Minerais com índices de saturação positivos para simulação com água deionizada	110
Tabela 5.21 Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com solução salina	111
Tabela 5.22 Minerais com índices de saturação positivos para simulação com solução salina	112
Tabela 5.23 Composição mineralógica da amostra SE 34_08	113
Tabela 5.24 Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com água deionizada	116
Tabela 5.25 Minerais com índices de saturação positivos para simulação com água deionizada	117
Tabela 5.27 Minerais com índices de saturação positivos para simulação com solução salina	119
Tabela 5.28 Composição mineralógica de amostras originais pós-injeção	120
Tabela 5.29: Variação da concentração da solução nos experimentos com água deionizada	144

Tabela 5.30: Variação da concentração da solução nos experimentos com solução salina.....	145
Tabela 5.31 Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com água deionizada.....	152
Tabela 5.32 Minerais com índices de saturação positivos para simulação com água deionizada.....	152
Tabela 5.33 Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com solução salina	153
Tabela 5.34 Minerais com índices de saturação positivos para simulação com solução salina	154
Tabela 6.1: Resumo dos resultados das amostras do poço B.....	164

RESUMO

BRESSAN, LIA WEIGERT. **Geoquímica e Integridade Mineralógica de Reservatórios do Campo de Buracica para Armazenamento Geológico de CO₂**. Porto Alegre. 2009. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL

O trabalho versa sobre a análise experimental das interações CO₂-rocha-fluido das amostras de reservatório (arenito) coletadas do campo de Buracica, Bacia do Recôncavo, Brasil. Neste campo, realiza-se injeção de CO₂ desde 1991 para recuperação avançada ou terciária de petróleo. Foram realizados experimentos em autoclaves de aço sob condições do campo e também supercríticas. Modelagem geoquímica de equilíbrio foi realizada para comparar com os dados obtidos experimentalmente. Análises no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram realizadas para identificar a dissolução e precipitação de fases minerais a partir das reações ocorridas no sistema estudado. Análises por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – AES) foram realizadas na solução resultante dos experimentos para identificar os íons presentes na solução. Os resultados indicaram a integridade mineralógica do reservatório estudado para fins de armazenamento geológico de carbono.

Palavras- Chave: Armazenamento Geológico, CO₂, experimentos, modelagem.

ABSTRACT

BRESSAN, LIA WEIGERT. Geochemistry and Mineral Integrity from samples of Buracica Field to Carbon Geological Storage. Porto Alegre. 2009. Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL

In this research we present the set up of experimental with autoclaves under high temperature and pressure, CO₂ and rock samples. The samples were collected from Buracica field, Recôncavo Basin. In this field PETROBRAS have been injected CO₂ to enhanced oil recovery, since 1991. Equilibrium geochemical modelling was done with the experimental data, to compare the results. The rock samples were analyzed with Scanning Electronic Microscopy (SEM) to verify the dissolution and precipitation of minerals phases since was reacted in the system CO₂-rock-water (brine). The water/brine samples were analyzed with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP – AES) to identify the ions in solution. The results indicate the integrity mineralogical of the studied field to carbon geological storage.

Key- Word: Geological Storage, CO₂, experiments, modelling, EOR.

1. INTRODUÇÃO

Desequilíbrios ambientais estão cada vez mais evidentes na sociedade moderna. Estes são causados principalmente pela emissão de gases de efeito estufa à atmosfera. As emissões de dióxido de carbono (CO₂), por exemplo, cresceram num ritmo muito rápido desde a Revolução Industrial, quando a produção e o consumo de combustíveis fósseis tornaram-se indispensáveis para o desenvolvimento de grandes sistemas operacionais, como máquinas e equipamentos que hoje sustentam o nosso modelo de desenvolvimento econômico. Desta forma, Alley et al. (2007) confirmam que o dióxido de carbono é o principal gás antropogênico que causa o efeito estufa e sua concentração na atmosfera cresceu muito desde o período pré-industrial quando era de 280 ppm e em 2005 atingiu 379 ppm.

Previsões baseadas em modelos matemáticos (Alley et al., 2007) evidenciam que as emissões destes gases geradores do efeito estufa poderão causar um aumento de 4°C na temperatura média da Terra até o final deste século.

Segundo Ascot (2007, p. 19)

a tendência de aumento de temperatura seria mais intensa no hemisfério norte, em razão da maior inércia térmica, seria mais pronunciado à noite que durante o dia, sobre os continentes mais do que sob os oceanos, no inverno mais do que no verão, nos pólos e nos trópicos mais que nas latitudes médias, e em altitudes mais elevadas do que próximo ao nível do mar.

Com o aquecimento e conseqüente derretimento das geleiras e expansão térmica da água, o nível dos mares poderia subir aproximadamente um metro até o

final deste século. “Cenários ainda mais catastróficos, em que as emissões de CO₂ não estariam limitadas, apresentariam um aumento de 9°C na temperatura média e uma elevação de três metros do nível do mar” (Ascot, 2007, p. 19).

Mesmo que as conseqüências dessas ações sejam de domínio público, pouco se faz para mudar este panorama. A medida mais importante até agora é o Protocolo de Quioto, que se constitui num tratado internacional com compromissos mais rígidos para a redução da emissão dos gases que provocam o efeito estufa. O Protocolo foi discutido e negociado em Quioto, no Japão, em 1997, e oficialmente aberto para as assinaturas dos países em 16 de março de 1998. Para entrar em vigor precisou que países, como China, Japão e os pertencentes à União Européia, que, juntos, produzem 55% das emissões globais, estivessem de acordo com as metas e ratificassem o protocolo. Assim, somente no dia 16 de fevereiro de 2005, com a assinatura de 175 países, o protocolo começou a vigorar.

Este acordo prevê que os países industrializados, os quais contribuíram com dois terços das emissões de gases de efeito estufa da Terra (Bruce et al., 1996), deverão reduzir e estabilizar as suas emissões em 5,2 % abaixo dos níveis de 1990 no período entre 2008 e 2012. Portanto as emissões globais devem ser estabilizadas em 21 bilhões de toneladas de CO₂ anuais, sendo a emissão atual de 25 bilhões de toneladas.

Para Solomon et al. (2007), desde a década de 80 os processos naturais de captura de CO₂, como as trocas gasosas que ocorrem durante o ciclo do carbono, conseguiram remover aproximadamente 50% dos gases emitidos pelas ações humanas, porém estes processos, que antes eram suficientes para manter os níveis de CO₂ estáveis, não estão mais sendo efetivos, pois a atmosfera assim como os oceanos estão progressivamente sendo saturados com dióxido de carbono. A figura 1 abaixo representa este aumento dos níveis de CO₂ desde 400.000 anos atrás até os dias de hoje.

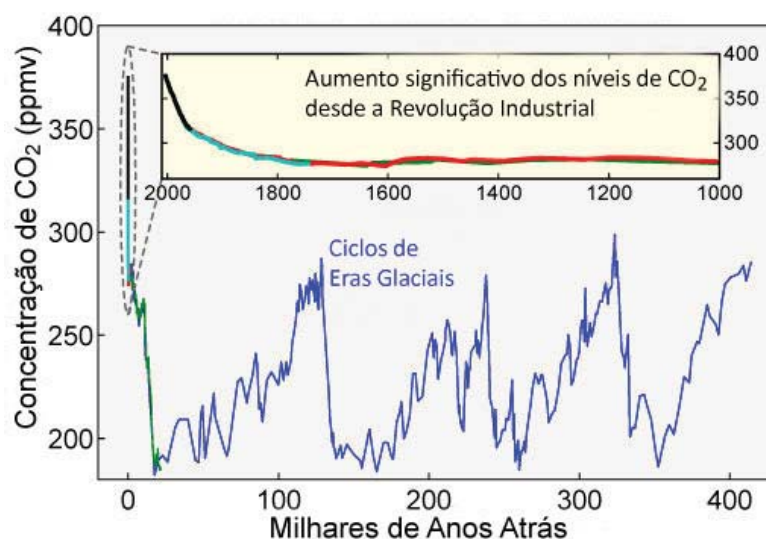


Figura 1.1: Variações dos níveis de CO₂ desde 450 mil anos atrás (em azul), demonstrando aumento sensível a partir de 1850 (em vermelho). (Hansen, J. *Climate Change* 68, 269. 2005)

Na figura é possível perceber que após a revolução industrial houve um aumento significativo na concentração de CO₂ na atmosfera, apresentando neste período a maior taxa de crescimento observada e também o maior valor absoluto.

Algumas alternativas estão sendo desenvolvidas para que os níveis de CO₂ na atmosfera sejam estabilizados. Para Ketzer (2006), dentre as alternativas mais importantes em termos de capacidade, que podem ser citadas, estão o armazenamento oceânico e geológico de carbono. Ambas as opções estão relacionadas à captura de CO₂ de fontes estacionárias, evitando que o gás retorne para a atmosfera por milhares de anos através do seu armazenamento nos oceanos ou em formações geológicas, respectivamente.

O armazenamento geológico, foco deste trabalho, tem como princípio devolver o carbono ao subsolo (Davidson et al., 2001; Beecy & Kuuskraa, 2001), ou seja, o excesso de CO₂ emitido pela queima de combustíveis fósseis ou proveniente de fontes industriais será devolvido ou injetado no subsolo. O dióxido de carbono, desta forma, será estocado nos poros das rochas em subsolo.

Quando o CO₂ é injetado em reservatórios geológicos, ele reage com os fluidos e minerais que fazem parte destes ocorrendo reações químicas como

carbonatação. Este tipo de armazenamento pode ser considerado como aprisionamento mineral, sendo o carbono imobilizado em uma fase sólida (carbonatos). Bachu et al., (1995), Perkins and Gunter, (1995), consideram o armazenamento mineral uma forma permanente de seqüestro de CO₂ porque os carbonatos conseguem formar várias fases minerais que são estáveis por um longo período de tempo (milhares ou milhões de anos).

Existem basicamente três tipos de reservatórios geológicos: 1) aquíferos salinos; 2) camadas de carvão e 3) campos de petróleo. Estes podem estocar de forma segura grande quantidade de carbono. Campos maduros ou depletados de petróleo são importantes reservatórios de dióxido de carbono, pois além de conseguirem estocar grandes quantidades de gás possuem vantagens econômicas, porque através da recuperação avançada (ou terciária) de petróleo, do inglês Enhanced Oil Recovery (EOR), é possível recuperar uma taxa adicional de óleo retido nos poros (fig. 1.2). Pode-se injetar CO₂ em reservatórios através de dois métodos: os miscíveis e os imiscíveis. O primeiro é possível em reservatórios sob pressões mais elevadas e óleos com alta viscosidade (25° API ou superior). Nestas condições criam-se zonas de miscibilidade do óleo com o CO₂, reduzindo a viscosidade do óleo e facilitando a retirada do mesmo dos reservatórios. Já nos métodos imiscíveis o reservatório normalmente está sob pressões mais baixas e o óleo é pouco viscoso, o que impossibilita a miscibilidade com o CO₂ em pressões não muito superiores que as encontradas no reservatório. O método imiscível é um processo mecânico, e o CO₂ empurra o óleo aprisionado nos poros das rochas para fora e parte desse gás fica no lugar do óleo. A parcela de CO₂ que não fica aprisionado e é produzido junto com o óleo pode ser separado e reinjetado a fim de armazenar permanentemente o CO₂ no reservatório. Os métodos permitem uma recuperação de aproximadamente 45% da quantidade original de hidrocarbonetos no reservatório (OOIP, do inglês original oil in place). Embora parte do CO₂ injetado seja produzido novamente com o óleo durante a recuperação adicional, estima-se que cerca de 60% deste permanecerá armazenado no reservatório ao término da recuperação avançada (Shaw et al, 2002; Hadlow, 1992).

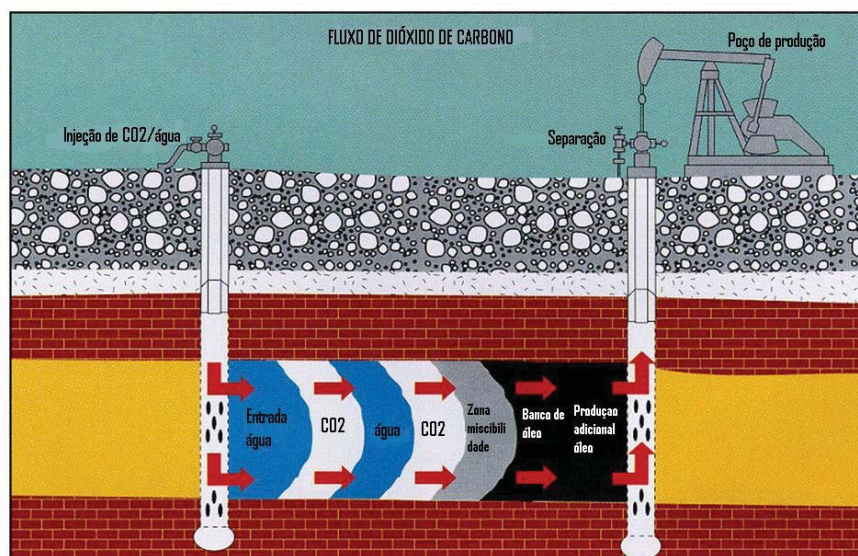


Figura 1.2: Esquema Recuperação Avançada de Petróleo pelo método miscível (EOR)

No Brasil, a recuperação terciária ocorre exclusivamente nos campos da Bacia do Recôncavo. Esta bacia possui uma extensa área e muitos campos petrolíferos. A Bacia do Recôncavo, a sua formação geológica (Formação Sergi) e o campo escolhido para este estudo estão descritos com mais detalhes no item 1.1.

Este trabalho versará sobre a integridade mineralógica em reservatórios de petróleo a partir de reações químicas entre CO_2 , fluido e rocha. O campo escolhido para as análises será o Campo de Buracica, localizado a noroeste da Bacia do Recôncavo. Este campo é um dos pioneiros em que a PETROBRAS realiza injeções de CO_2 a fim de aumentar as taxas de recuperação de óleo. Desde 1991 esta empresa mantém um projeto de injeções alternadas de água/gás em sete poços deste campo.

Sendo assim o trabalho é importante no sentido de realizar um comparativo entre os experimentos e o que ocorre no campo, justificando e comprovando a metodologia utilizada. Também é possível analisar os mecanismos de aprisionamento ocorridas através das interações CO_2 -rocha-fluido bem como de dissolução do reservatório e de perda de permeabilidade.

Num sentido mais amplo este trabalho tem importância para aprofundar os estudos sobre Armazenamento e Captura de CO_2 , alternativa para redução dos

gases geradores do efeito estufa, além de contribuir para a formação de recursos humanos dedicados ao tema no país.

1.1. Geologia da Área

A Bacia do Recôncavo está localizada na região nordeste do país, predominantemente no Estado da Bahia e possui uma área de aproximadamente 11 mil km² (Figura 1.3). A sedimentação da bacia iniciou-se no Paleozóico, com a deposição dos folhelhos lacustres da Formação Afligidos e perdurou até o Terciário com a deposição dos arenitos fluviais da Formação Barreiras (Figura 1.4). De acordo com a história geológica da área, a Bacia do Recôncavo está inserida no contexto geotectônico de bacias do tipo rifte (Silva et al., 2007).

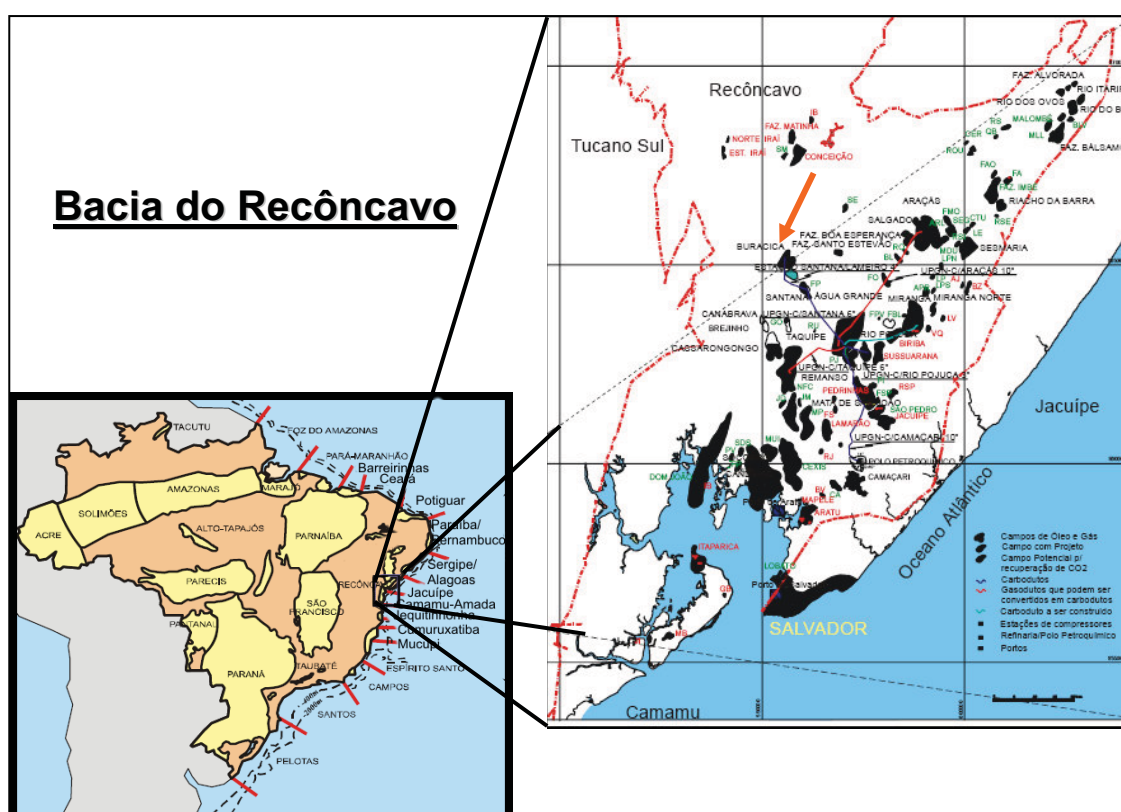


Figura 1.3: A localização da Bacia do Recôncavo, sua extensão e seus campos: em verde os campos de óleo e em vermelho os campos de gás natural, seta laranja indica o campo de Buracica. (Rocha, P. S et al., 2007).

As principais rochas-reservatório de hidrocarbonetos da bacia são os arenitos depositados em ambientes fluvio-eólico durante o Juro-Cretáceo (Formação Sergi) (De Bona et al., 2008). A Bacia do Recôncavo possui aproximadamente 86 campos

(Fig. 1.3) sendo que os principais são Candeias, Dom João, Água Grande, Araçás e Buracica, este último sendo o foco de trabalho neste estudo.

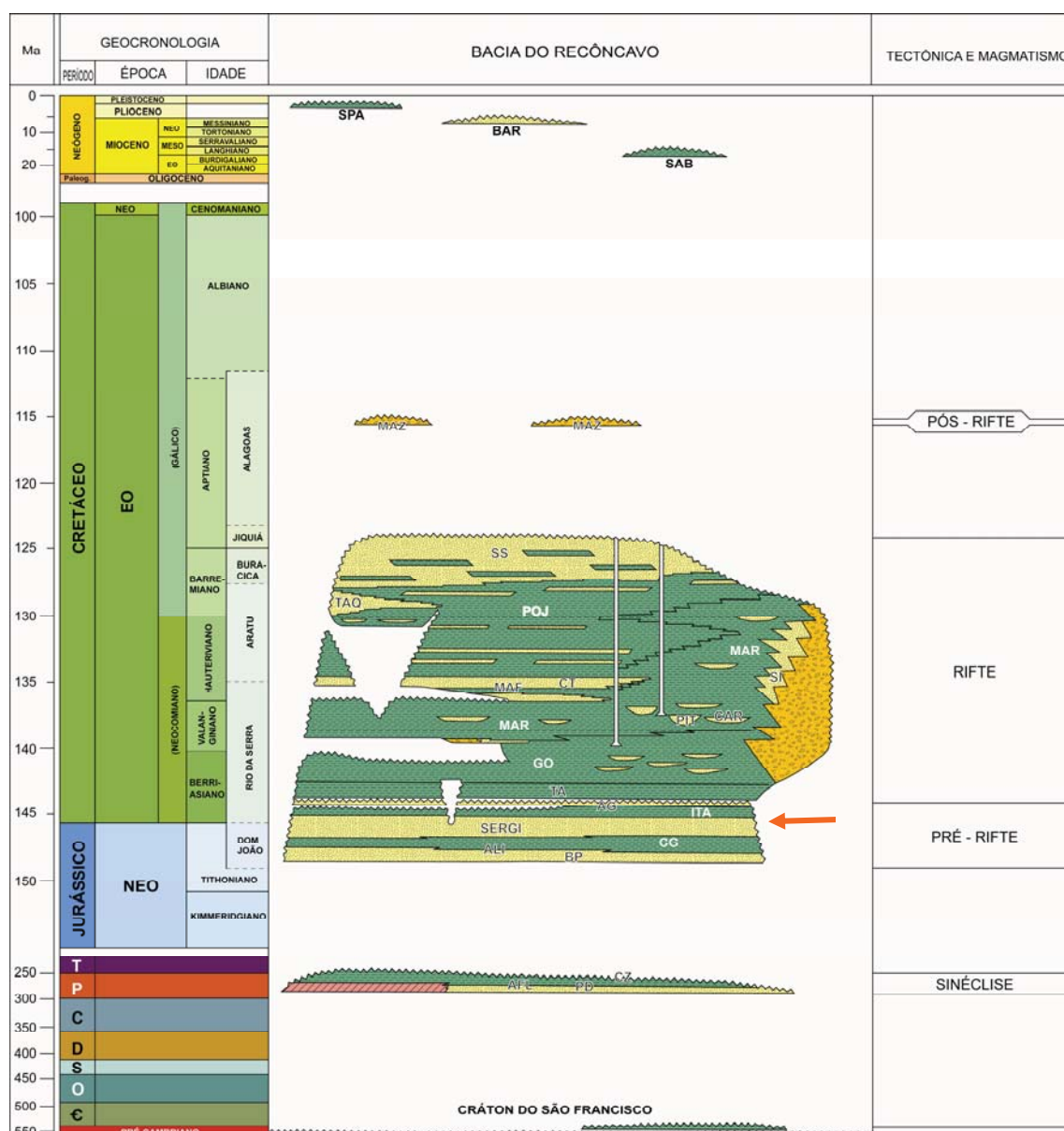


Figura 1.4: Coluna Estratigráfica identificando a Formação Sergi (indicada pela seta laranja), inserida no contexto geotectônico pré-rifte, bem como a Geocronologia da mesma (Juro-Cretácea).

A Formação Sergi é uma seqüência siliciclástica continental depositada no estágio pré-rift. A Formação Sergi constitui-se em arenitos, classificados como arcósio e subarcósio (Folk, 1968) que podem ir de muito finos a muito grossos a conglomeráticos, localmente intercalados com conglomerados e siltitos (De Bona et

al., 2007). A seqüência diagenética dos arenitos inclui infiltração mecânica de argilas, compactação e cimentação por calcita, quartzo e argilominerais (Moraes & De Ros, 1990, 1992) mostrando similaridades com outros arenitos também submetidos à condições áridas e semi-áridas (Garcia *et al.*, 1998).

O campo de Buracica fica localizado na Bacia do Recôncavo, na Formação Sergi. Este campo está localizado à aproximadamente 85 km de distância do norte da cidade de Salvador, Bahia. Está localizado a uma profundidade que varia entre 525 a 305 metros, com porosidades entre 22 a 24% e permeabilidade que pode ir de 150 até 900 Milidarcy (MD). A temperatura do reservatório é de aproximadamente 44°C e a viscosidade do óleo é de 35°API.

A PETROBRAS iniciou em 1991 um projeto de injeções de CO₂ imiscível intercaladas com água e CO₂ em sete poços deste campo para recuperar quantidades adicionais de óleo, desta maneira, até 2004 o reservatório já tinha acumulado em uma zona superior (capa de gás) 75 mil toneladas de CO₂ o que representa aproximadamente 12% do total de CO₂ injetado (Lino, 2005). O fator atual de recuperação é de 36,8% do OOIP, mas a empresa prevê um aumento de 9,5% neste fator de recuperação, totalizando 46,3% do OOIP. Desta maneira destaca-se a importância do trabalho por apresentar dados reais de amostras que já sofreram injeções e das que foram submetidas à condições reacionais em laboratório.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é identificar a possibilidade do armazenamento geológico de CO₂ em reservatórios depletados de petróleo através da carbonatação mineral e avaliar a integridade mineralógica do reservatório. Para isto, utilizam-se modelos experimentais e numéricos para verificar a possível formação de carbonatos na interação água – rocha – CO₂ nas condições do reservatório e condições supercríticas, conferindo a este uma forma segura e estável de armazenamento.

2.1. Objetivos Específicos

Avaliar a integridade mineralógica do reservatório do campo de Buracica a partir de experimentos com amostras de rochas deste campo em autoclaves sob alta pressão e temperatura, em contato com água e CO₂ em estado supercrítico e gasoso.

Estabelecer critérios geoquímicos de seleção de reservatórios para armazenamento geológico de CO₂.

Desenvolvimento de metodologia experimental para estudos sobre armazenamento geológico de carbono.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Há diversos estudos experimentais para simular condições de reservatórios geológicos utilizando autoclaves sob condições predeterminadas a fim de obter um melhor entendimento da interação entre rocha, água e CO₂ em estado supercrítico. Estas pesquisas, além de identificarem as reações entre os componentes abordam aspectos técnicos que são de extrema importância para que condições experimentais ideais sejam estabelecidas. Estas condições são afetadas por diversos parâmetros como: caracterização geológica e físico-química do reservatório a ser estudado, o protocolo de coleta de amostras, aspecto físico das rochas, tipo de reação, composição e componentes das autoclaves, a duração dos experimentos etc. O objetivo principal destes estudos é comprovar a possibilidade do armazenamento geológico de carbono por aprisionamento mineral nos diversos reservatórios estudados. A confiabilidade dos dados obtidos experimentalmente em relação aos dados reais depende em primeiro lugar de um estudo para caracterizar o reservatório e da correta escolha dos parâmetros experimentais, pois as interações que ocorrem entre CO₂- água – rocha são específicas para cada reservatório e dificilmente podem ser generalizadas (Holloway, 1997).

3.1. Caracterização da rocha-reservatório

A caracterização dos reservatórios geológicos é de extrema importância tanto para o estudo experimental quanto para o modelo numérico. Conhecendo o reservatório geológico que se quer estudar, tem-se idéia da profundidade em que ele se encontra. A profundidade é muito importante, pois a partir dela podemos prever os parâmetros físico- químicos como temperatura e pressão do reservatório. A partir de técnicas analíticas especiais como Petrografia Óptica (Bertier et al.,

2006) e análise por Difração de Raios-x (DRX) (Wigand et al., 2008), podemos conhecer a composição mineralógica das rochas. Assim podemos também identificar parâmetros como a porosidade das mesmas. Todos estes fatores influem para que simulações de injeções de CO₂ em reservatórios geológicos aproximem-se, cada vez mais, de situações reais, pois quanto mais informações sobre as amostras, mais próximo as simulações e experimentações estão da realidade. Desta maneira podem-se prever quais minerais podem reagir com o CO₂ e formar fases minerais mais estáveis e quais podem dissolver.

3.2. Amostras

A coleta de amostras é outro fator importante. A coleta pode ser tanto de rochas como de soluções salinas, e ser realizada no próprio local do estudo; no caso das soluções salinas, esta coleta pode ser realizada em locais com profundidades de até 2800m (Soong et al., 2004) e para a coleta de rochas pode ser em profundidades de até 1454m para o caso de rochas selo (Busch et al., 2008). As amostras devem estar bem acondicionadas e de maneira a conservar a composição química ou mineralógica original do componente, sendo este um parâmetro importante, pois reproduz de forma coerente o comportamento das amostras frente o CO₂. Porém muitas vezes a coleta *in situ* se torna inviável por motivos técnicos, econômicos ou por dificuldades encontradas em relação às normas de segurança da empresa detentora dos reservatórios.

As amostras de rochas e de solução salina podem eventualmente ser preparadas sinteticamente (Bateman et al., 2005). Misturas sintéticas idênticas às reais podem ser usadas em conjunto com amostras coletadas (Rosenbauer et al., 2005) quando o volume coletado é muito pequeno para a quantidade necessária durante a realização dos ensaios. Pode-se ainda preparar em laboratório misturas de minerais e compostos químicos para simular a composição de rochas e de soluções salinas para fazer comparações após os experimentos e evidenciar a margem de erros, caso ele exista. Alguns estudos utilizam composições químicas e mineralógicas (Tab. 3.1 e 3.2) de projetos já conhecidos, como os dados do projeto *Saline Aquifer CO₂ Storage - SACS* (Pearce et al., 2000).

Tabela 3.1: Exemplo de composição do fluido sintético representando a água de formação do reservatório estudado . (Bateman et al., 2005)

Íon	Concentração (ppm)
Na ⁺	10392
K ⁺	208
Ca ²⁺	426
Mg ²⁺	630
Sr ²⁺	10
Ba ²⁺	0,5
Fe ^{2+ ou +3}	2
Cl ⁻	18482
HCO ₃ ⁻	707

Tabela 3.2: Exemplo de composição da mistura de minerais preparados sinteticamente para representação das rochas existente no reservatório estudado (Sleipner) (Bateman et al., 2005).

Fase	Área Superficial	Peso (%)
Quartzo	0,06	80
Labradorita	0,1	10
K-Feldspato	0,08	1
Albita	0,1	2
Calcita	0,07	3
Dolomita	0,08	1
Muscovita	1,62	2
Clorita	0,75	1
Mistura	0,12	100

Sendo a composição química da solução e a composição mineralógica das rochas conhecidas através dos dados do projeto em questão, a avaliação dos resultados obtidos experimentalmente torna-se mais fácil e mais confiável, já que pode estar vinculada à base de dados do projeto. Projetos conhecidos como o Sleipner possuem uma ampla base de dados, uma vez que realizam armazenamento geológico de carbono desde 1996. Assim, os parâmetros podem ser analisados não só com o projeto SACS, como também diversos projetos que se utilizam dos mesmos dados, ou mesmo a título de comparação.

3.2.1. Aspecto físico das amostras

Outro parâmetro muito importante é o aspecto físico em que as amostras serão reagidas. Vários experimentos trituram as amostras (Gledhill et al., 2006); (Mito et al., 2008); (Kaszuba et al., 2003) para aumentar a superfície de contato do CO₂ com as rochas e assim aumentar a velocidade das reações. Os minerais mais reativos quando levemente moídos conseguem ser facilmente atacados pelo CO₂, o que faz com que a dissolução e/ou a carbonatação seja mais efetiva, mas de certa forma não reproduz fielmente as condições de ataque do gás no reservatório.

As amostras também podem ser utilizadas em pequenos pedaços compactos, inteiros, ocupando volumes que podem ser de aproximadamente 4,0 cm³ (Hashida et al., 2003) ou de aproximadamente 1,0 cm³ (Pokrovsky et al., 2005), desta maneira pretende-se manter as condições de reatividade rocha- CO₂ no reservatório, ou seja, o CO₂ atinge a rocha conforme o que ocorre no subsolo, mesmo que em proporções menores, e para que forme novos minerais mais estáveis é necessário primeiro que haja dissolução de algumas fases menos estáveis e em seguida re-precipitação. Isto ocorre também quando os minerais estão triturados ou moídos (Bateman et al., 2005), mas a variável aqui é o tempo em que estas reações estão ocorrendo, sendo este muito menor quando as amostras de rochas não estão em fragmentos.

3.3. Reações

3.3.1. Reações em Batelada

Os experimentos podem ocorrer em reações de batelada: estas reações são aquelas em que todos os componentes são colocados no reator em uma só etapa; neste caso coloca-se, primeiro a solução salina ou água (destilada ou deionizada), em seguida a rocha e depois de o reator estar fechado, drena-se o ar e preenche-se com CO₂ até a pressão desejada. É possível organizar os reagentes de diferentes maneiras dentro do reator; alguns estudos deixam a amostra de rocha totalmente

submersa em água (Mito et al., 2008) (Fig. 3.1), outros saturam a amostra com água antes da realização do experimento para que os poros das rochas fiquem impregnados; observa-se na figura 3.2 que as amostras ficam submersas em água durante a reação (Hashida et al., 2003). Há metodologias que deixam as amostras acima do nível de água nos reatores para que quando esta estiver sob aquecimento ($\pm 100^{\circ}\text{C}$), somente o vapor d'água entre em contato com as amostras (Lin et al., 2008) (Fig. 3.3).

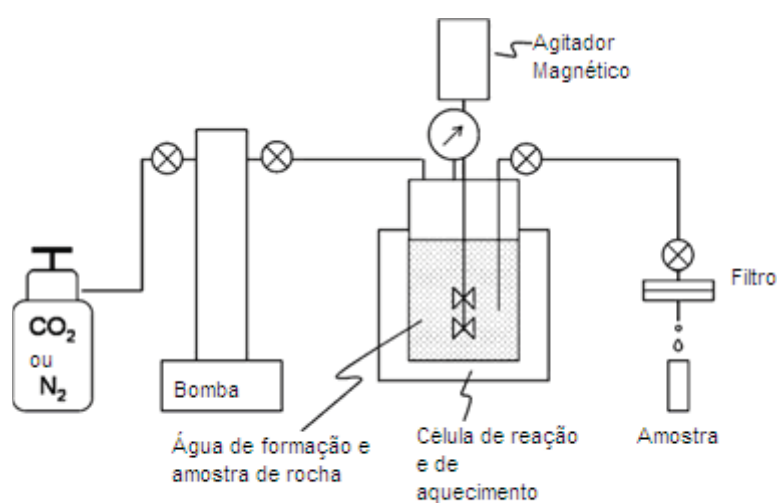


Figura 3.1: Diagrama mostrando equipamentos para realização dos experimentos. Observa-se que o CO₂ passa por uma bomba que comprime o gás até a pressão desejada e em seguida é injetada dentro da célula de reação (Mito et al. 2008).

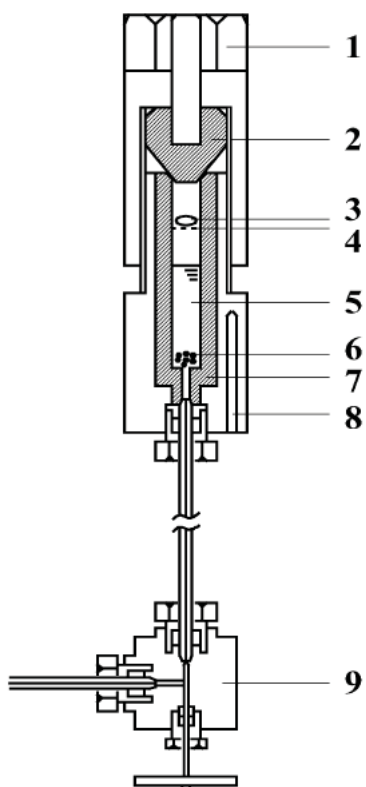


Figura 3.2: Esquema da micro autoclave: 1) Tampa de rosca ; 2) Cone de contenção; 3) Gelo seco; 4) Malha de Pt; 5) Solução; 6) Amostra de Rocha; 7) Revestimento de Hastelloy –C ; 8) Poço para o termopar; 9) Válvula de alta pressão (Hashida et al., 2005).

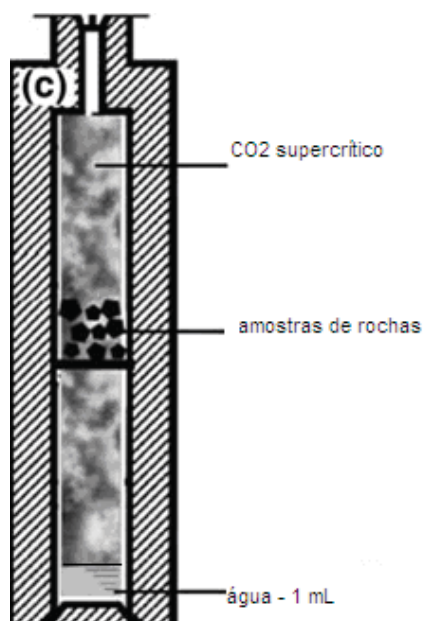


Figura 3.3: Autoclave simulando pequena quantidade de água e o vapor formado em contato com as amostras de rocha (Lin et al., 2008).

3.3.2. Reações de Fluxo Contínuo

As reações de fluxo contínuo são aquelas em que faz-se passar pelas amostras um fluxo sob uma taxa contínua. Desta maneira, colocam-se as amostras no reator e separadamente prepara-se o fluido reativo contendo a solução e o CO_2 em equilíbrio (Devidal et al., 1997 e Bateman et al., 2005) (Fig. 3.4 e 3.5). Outro sistema possível é através de uma célula mais complexa (Fig. 3.6) que possui bombas específicas para injetar o fluido no sistema e outras para fazer o fluido passar pelas amostras em pressões diferentes (Wigand et al., 2008). Nas reações de fluido contínuo consegue-se obter resultados mais fiéis em relação ao que ocorre quando se injeta CO_2 em reservatórios geológicos. O CO_2 é injetado sob taxas conhecidas e fluxo contínuo, assim as reações químicas vão ocorrendo à medida que ele está sendo injetado.

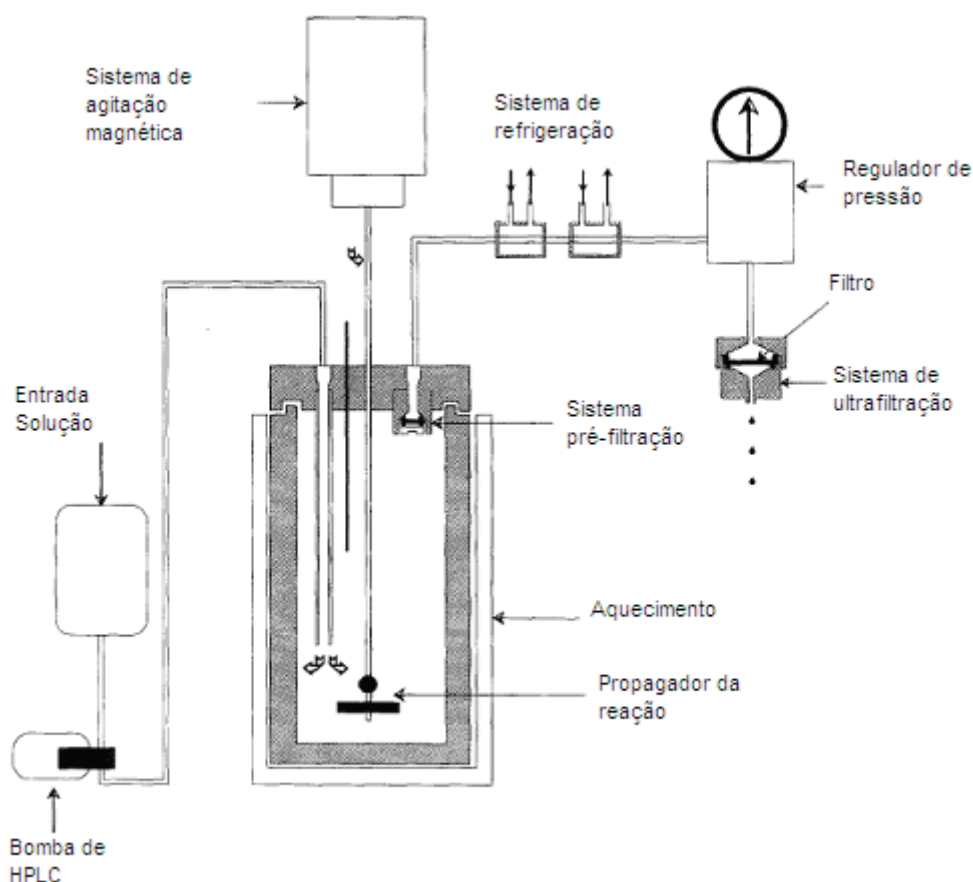


Figura 3.4: Diagrama do sistema de fluxo e agitação utilizado no estudo dos autores. No aparato observa-se a entrada da solução, logo após uma bomba que coleta amostras para realizar

cromatografia líquida e após a passagem da solução pelo sistema reacional até a saída com sistemas de filtração para identificação de componentes dissolvidos (Devidal et al., 1997).

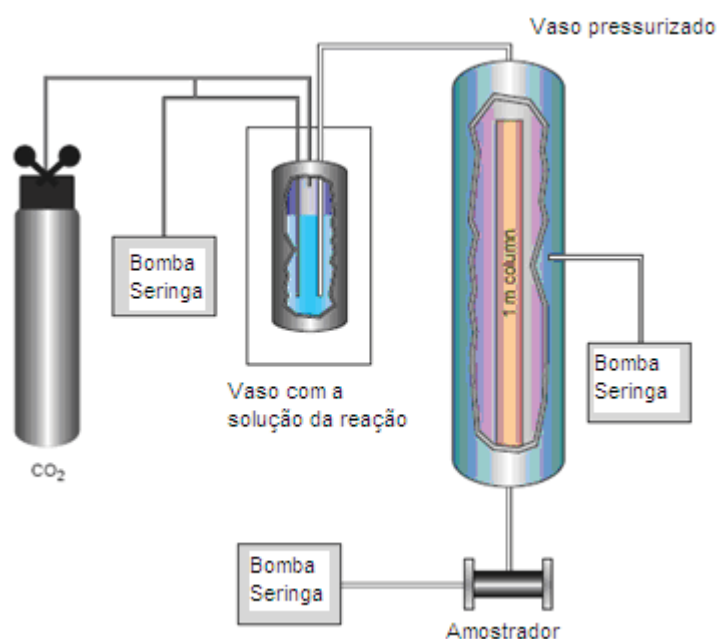


Figura 3.5: Diagrama da reação montada pelos autores onde podemos observar três bombas seringa que servem de amostradores para conhecer a composição do fluido inicial, depois de passar pelas rochas presentes na coluna e ao final do experimento (Bateman et al., 2005).

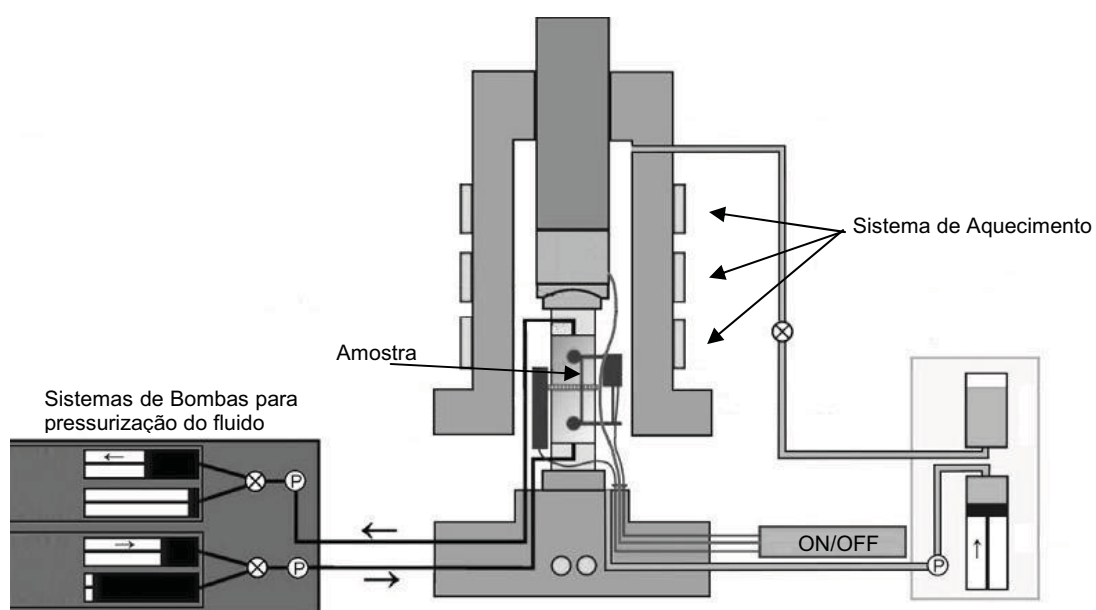


Figura 3.6: Diagrama do complexo sistema montado para as reações de fluxo, no qual é possível observar o sistema de bombas para injeção e retirada do fluido reativo e reagido, a localização das amostra e, do sistema de aquecimento (Wigand et al., 2008).

3.3.3. Condições de reação

As condições das reações experimentais como temperatura e pressão devem estar de acordo com as características do reservatório, ou seja, deve-se conhecer a pressão e a temperatura em que o reservatório geológico se encontra para que, ao simular injeções de CO₂ experimentalmente, não ocorram erros ao definir valores não condizentes com a realidade do campo. Os experimentos podem simular condições reais de temperatura e pressão do reservatório (Portier et al., 2005) para identificar as reações que ocorreriam nos locais a serem estudados ou no caso de estudo estar direcionado a projetos já existentes, para comprovar o que está ocorrendo em subsolo.

Os experimentos podem também ocorrer com valores mais elevados ou menos elevados de temperatura e pressão para prever o comportamento do CO₂ sob condições mais extremas (Rosenbauer et al., 2005) e/ou para acelerar a velocidade das reações (Bertier et al., 2006). É fundamental conhecer estes reservatórios, pois a temperatura e a pressão podem variar com o gradiente geotérmico, ou seja, varia com a profundidade em que ele se encontra, e dependendo desta profundidade o CO₂ pode estar em estado supercrítico. Portanto estes estudos pretendem prever o comportamento do CO₂ quando nestas condições supercríticas já que se comporta como um líquido de alta densidade e ocupa de forma eficiente os poros das rochas (Suekane et al., 2008).

Os experimentos podem ocorrer em temperaturas mais amenas como 70°C e 100 bar (Bateman et al., 2005) até condições de pressões extremas de aproximadamente 600 bar (Rosenbauer et al., 2005).

3.3.4. Influência do pH

O pH da solução salina presente no reservatório ou no aquífero é de extrema importância para o entendimento do processo reativo, pois é um fator que influencia a taxa de reação e as espécies precipitadas. Em sistemas fechados o

dióxido de carbono (CO_2) dissolvido e o ácido carbônico (H_2CO_3) são predominantes em baixos pH (meios ácidos) já os bicarbonatos (HCO_3^-) são predominantes em pH neutros e os carbonatos (CO_3^{2-}) são predominantes em elevados pH (meios básicos). Portanto a solubilidade dos carbonatos aumenta com a diminuição do pH (Soong et al., 2004).

3.3.5. Quantidade de reagentes

A quantidade de reagentes pode variar muito conforme as autoclaves utilizadas, a quantidade de amostra disponível e também a proporção que se deseja estudar de rocha-solução- CO_2 . Alguns estudos utilizam grande quantidade de amostra, em autoclaves grandes com colunas de 100 cm de comprimento e capacidade para quase 1 kg de amostra sob fluxo contínuo de solução e CO_2 (Bateman et al., 2005). Porém, quando se trata de amostras coletadas *in situ*, normalmente se utilizam quantidades bem menores como, por exemplo, 4,0 g de rochas para 400 mL de solução (Mito et al., 2008) ou ainda proporções menores com aproximadamente 4,0 g de rochas para apenas 16 mL de solução (Hashida et al., 2005). A escolha da quantidade necessária para os experimentos depende de muitos fatores como os citados anteriormente e também o tipo de reação (em batelada ou em fluxo) que se está realizando e esta escolha deve ser feita antes do início dos experimentos para que não ocorra falta de amostras, mas também para que a quantidade esteja de acordo com a proporção dos demais reagentes, possibilitando que a reação ocorra devidamente.

3.3.6. Tempo de Reação

O tempo de reação é outro fator importante: como os mecanismos geológicos são muito lentos (milhares ou milhões de anos), quanto maior o tempo de reação experimental, melhor o entendimento das reações que podem ocorrer em subsuperfície. Este parâmetro pode variar muito, desde reações curtas de 24h (Portier et al., 2005) até reações muito longas de aproximadamente 5000h (Bateman et al., 2005). Tempos de reação entre 100 e 300 horas são considerados tempos médios ideais para que a rocha possa reagir e formar novos minerais, assim

durante as análises estes se tornam mais evidentes. Uma ressalva, porém, pode ser inserida aqui, o mais confiável é realizar um estudo cinético, analisando as reações ocorridas durante o processo e a partir disso avaliar qual o tempo necessário para que as reações ocorram, pois cada sistema rocha-fluido reage de uma maneira diferente frente ao CO₂.

3.3.7. Autoclaves

Os reatores devem ser feitos com materiais que suportem condições extremas sem que apresentem quaisquer danos tanto para as amostras como para o correto funcionamento do mesmo. Podem ser feitos de Hastelloy (superliga de níquel) (Mito et al., 2008), de aço (Portier et al., 2005) ou de titânio (Pokrovsky et al., 2005). Em reatores de aço, principalmente, deve haver recipientes para conter as amostras que são normalmente de teflon (Bertier et al., 2006) para que a corrosão seja evitada posterior contaminação da amostra. Em reatores feitos com materiais mais nobres, como hastelloy, titânio, platina e ouro, estes recipientes para conter as amostras podem ser evitados porque dificilmente ocorrerão problemas durante os experimentos, como corrosão dos mesmos.

Os reatores possuem mantas termoestatizadas que realizam o aquecimento dos mesmos e são controladas por termopares. A pressão interna é controlada pelo manômetro e, na maioria dos casos, a autoclave possui uma válvula de escape que serve de segurança para situações nas quais a pressurização foi exagerada ou para a realização da despressurização do mesmo.

A despressurização do reator é outro fator importante, nas reações em batelada, esta pode ser rápida ou lenta. Na despressurização rápida (5 a 10 minutos) o CO₂ é liberado rapidamente, diminuindo o tempo de contato do CO₂ com as amostras. Esta pode ser feita abrindo-se a válvula de escape e deixando o CO₂ ser liberado até que o reator atinja a pressão zero. Outra forma de realizar a despressurização rápida é colocar o reator em ambientes mais frios ou até mesmo no freezer, assim a temperatura diminui e o CO₂, que antes estava expandido, se retrai, diminuindo rapidamente a pressão interna (Giammar, et al., 2005).

Na despressurização lenta (5 a 24 horas), ainda é possível que parte do CO₂ que está sendo liberado reaja com as rochas e forme quantidades adicionais de carbonatos. Esta pode ser feita abrindo a válvula de escape vagarosamente e fazer o CO₂ borbulhar em soluções básicas como Hidróxido de sódio ou Bário (Hasida et al., 2005.), pois quando libera-se o CO₂ que está no reator ele entra em contato com a solução básica precipita na forma de carbonatos.

3.4. Técnicas para análise dos resultados

As análises das rochas podem ser feitas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). As análises preferencialmente devem ser realizadas antes e após os experimentos, para que seja possível observar as fases mineralógicas que antes não estavam presente nas rochas. Com esta análise consegue-se perceber se o CO₂ reagiu com os minerais da rocha e formou novos minerais mais estáveis; e também através do Sistema de Energia Dispersiva (EDS) é possível obter uma análise qualitativa da área que está sendo analisada, sendo uma ferramenta comprobatória, mesmo que de forma não exata, da composição química do material analisado. Difração de raio-x (DRX) também é utilizada para identificação mineralógica direta e também fornecer análises quantitativas de suas proporções. Análises da água ou da solução salina podem ser realizadas por Cromatografia iônica (IC), por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – AES) ou por Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – OES). Essas análises devem ser realizadas com as amostras de solução antes e após os experimentos pois, através delas obtêm-se análises quantitativas dos cátions e ânions presentes na solução. Com isso é possível identificar a presença de elementos que foram formados a partir da interação da rocha –solução– CO₂.

3.5. Resultados

Os estudos comprovaram através das análises realizadas no MEV que ocorre normalmente dissolução dos minerais das rochas seguida de re-precipitação de novas fases minerais. Os minerais dissolvidos

dependem da composição mineralógica do reservatório e da condição à que as rochas foram submetidas.

Bateman et al. (2005) realizaram um estudo com um longo tempo de reação e demonstraram que a concentração de Ca^{+2} aumentou muito nas primeiras 700h de reação; no final do experimento (aprox. 5000h) a concentração de Ca^{+2} era de 1000 mg/kg. O Mg^{+2} apresentou comportamento semelhante ao do Ca^{+2} , mas com um aumento não tão significativo. Este aumento da concentração é atribuído à dissolução da calcita e da dolomita (Fig. 3.7).

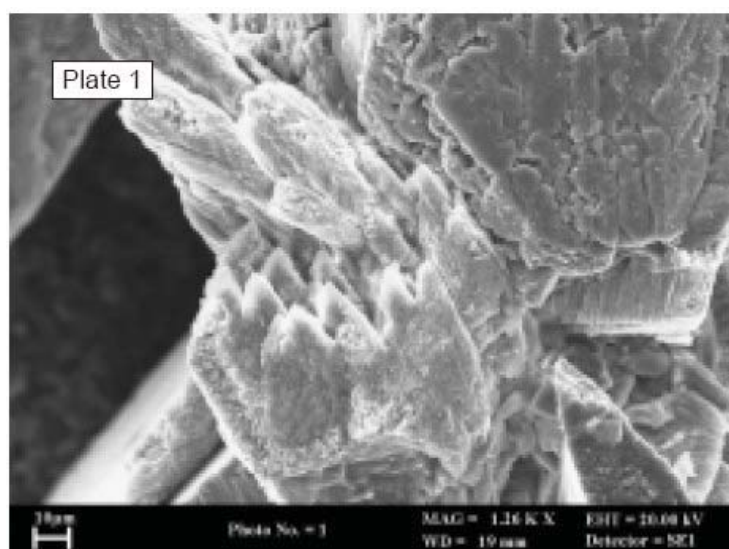


Figura 3.7: Imagem de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) mostrando a corrosão de dolomita e calcita durante os experimentos realizados pelos autores (Bateman et al., 2005).

Soong et al. (2004) testaram a influência do pH (3,6 a 11), o tempo de reação (1 a 6 h), a pressão do CO_2 (3,4 a 76,3 bar) e a temperatura (50 a 170°C) com a finalidade de obter as condições ideais para favorecer a carbonatação.

Os resultados alterando-se o pH foram visíveis: experimentos conduzidos com pH = 3,9 e pH = 11 conseguiu-se 0,27g/L de precipitados para o primeiro sistema e 11,5 g/L de precipitado para o segundo sistema. As análises por (XRD) também mostraram que se iniciando a reação com um pH mais alto a concentração

de Ca^{+2} nos precipitados é maior. Quanto ao tempo de reação nas autoclaves, o valor ótimo obtido foi de 4 a 6 h.

Giammar et al. (2005) realizaram um experimento para comprovar a dissolução da fosterita e a precipitação da magnesita. Os resultados dos experimentos indicaram que a dissolução da fosterita é afetada pelo aumento da temperatura (Fig. 3.8 e 3.9)

Modelagem de equilíbrio geoquímico foi usada para calcular o pH e o índice de saturação da magnesita nas soluções presentes nos reatores. A modelagem foi realizada com o programa MINEQL+ versão 4.5 (Schecher and McAvoy, 1998). Assumindo-se que os dados termodinâmicos usados para estimar a solubilidade da magnesita são precisos, a falta de precipitação da magnesita sugere que a formação da mesma no experimento é impedida pela cinética da reação e que em condições supersaturadas pode-se persistir sem precipitação de magnesita.

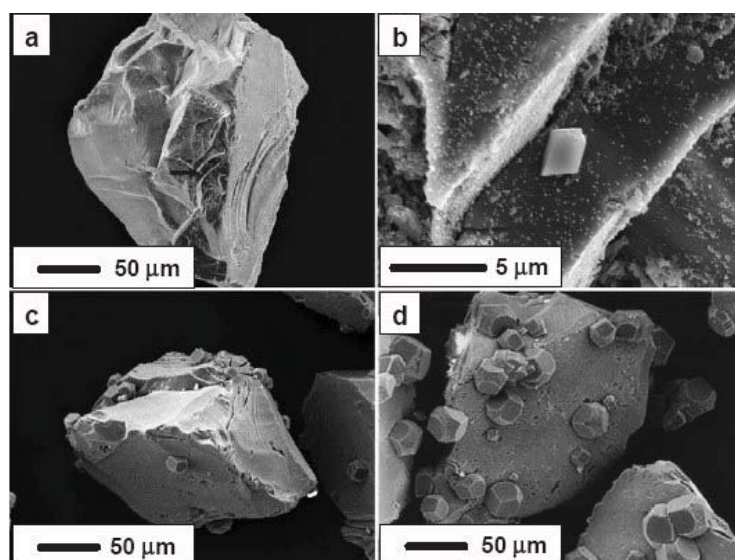


Figura 3.8: Análise do MEV da fosterita com precipitação da magnesita para (a) 68 h, 95°C e 100 bar (c) 240 h, 95°C e 100 bar (d) 377 h a 95°C e 100 bar e (b) Detalhe: Partícula de magnesita formada com 68 h de reação sob grãos de fosterita (Giammar et al., 2005).

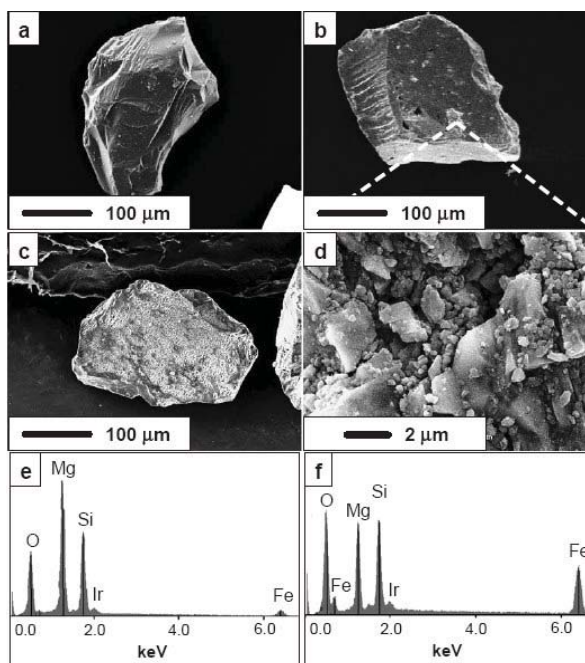


Figura 3.9: Análise da Fosterita no MEV: (a) Fosterita não reagida (b) Fosterita reagida por 73 h (c) e por 176 h (d) Reagida a 95°C e 100 bar numa solução diluída. Em (e) e (f) Análise EDX da fosterita reagida e da mesma não reagida (Giammar et al., 2005).

A magnesita é formada preferencialmente em aquíferos salinos com fontes suficientes de magnésio na solução inicial ou pela dissolução dos silicatos presentes no reservatório e também com pressão suficiente de CO₂. A fosterita, pelo contrario, é incomum nos aquíferos salinos e serve como um modelo para liberar Mg⁺². Essa dissolução de silicatos é a fonte de Mg para a precipitação de magnesita, a taxa de dissolução dos silicatos varia com a temperatura, composição da solução, pressão de CO₂, e principalmente o pH, portanto as condições do aquífero devem ser conhecidas.

Portier et al. (2005) realizaram experimentos para testar a solubilidade da água em uma solução salina parecida com a presente na formação de Utsira (Sleipner).

Os dados obtidos foram colocados na tabela abaixo (Tab. 3.3) na qual podemos perceber a variação da solubilidade da solução salina em função da temperatura e da pressão.

Tabela 3.3: Resumo da variação da solubilidade da solução salina em função das temperaturas e da Pressão obtidas após os experimentos (Portier et al. 2005).

Resumo da solubilidade do CO ₂ nos experimentos com solução salina preparada sinteticamente de composição semelhante à da Formação de Utsira.		
Temperatura(°C)	Pressão (bar)	Solubilidade CO ₂ (mol kg ⁻¹ H ₂ O)
18	100	1,364
18	100	1,259
35	100	1,020
37	80	1,005
37	80	1,020
37	80	1,000
37	80	1,000
37	80	0,954
37	90	1,020
37	100	0,959
37	100	1,072
37	100	1,087
37	100	1,085
37	110	1,100
37	120	1,072
37	120	1,183
37	120	1,152
37	120	1,121
50	80	0,903
50	80	0,936
50	100	0,956
50	120	1,105
50	120	1,085
70	80	0,691
70	80	0,671
70	90	0,690
70	100	0,710
70	100	0,689
70	100	0,731
70	100	0,744
70	110	0,862
70	120	0,814
70	120	0,890
80	100	0,744
80	100	0,814

Os resultados foram comparados com diversos modelos citados por referências bibliográficas e a conclusão a que os autores chegaram é que o modelo

experimental pode ser utilizado para prever a solubilidade do CO_2 em solução salina para temperaturas entre 0 e 300°C , para pressões entre 1 e 300 bar e força iônica de 3 molal. Os conhecimentos adquiridos irão possibilitar um maior entendimento das reações físico-químicas levando ao melhor entendimento do armazenamento geológico de CO_2 .

3.6. Modelagem Numérica

Modelos numéricos podem ser utilizados com os dados obtidos experimentalmente. Estes servem como uma ferramenta importante para prever a interação de fluidos- rocha - CO_2 por milhares de anos. Alguns autores desenvolvem seu próprio programa, como o PRECIP (Noy, 1998; Savage, 2002) criado para examinar as mudanças na transferência de massa resultantes de reações com minerais, reproduzindo as condições experimentais e prevendo o comportamento do fluido- rocha, através da cinética das reações.

Bateman et al. (2005) realizaram modelagem antes e depois da reação; realizaram cálculos após o final do experimento, tentando melhorar a correspondência entre os dados obtidos experimentalmente e os modelos utilizados. O tempo de reação do modelo foi similar ao experimental, aproximadamente 5000h (Fig 3.10). Conclui-se que os modelos tendem a superestimar a extensão da reação comparada com os resultados obtidos experimentalmente, ou seja, algumas fases minerais foram superestimadas em relação à quantidade formada, conforme a figura 3.11. Em particular, algumas fases minerais foram previstas em grande quantidade pelo modelo e não foram observadas nos experimentos.

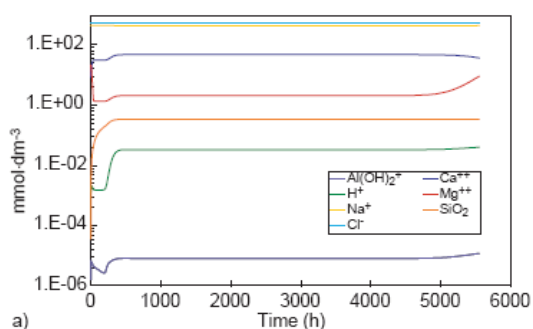


Figura 3. 10: (a) Concentração inicial das espécies em função do tempo de reação (Bateman et al., 2005).

Estas diferenças entre as simulações e os dados experimentais são atribuídas aos dados da constante de equilíbrio e das constantes cinéticas utilizadas no modelo. As constantes de equilíbrio foram retiradas do banco de dados EQ3/6 (Lawrence Livermore National Laboratory- LLNL).

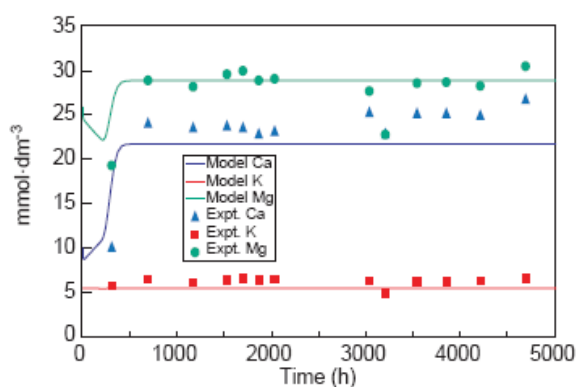


Figura 3.11: Diferenças entre os dados obtidos experimentalmente e através do modelo. Em linhas os dados obtidos pelos modelos e em símbolos os resultados obtidos experimentalmente (Bateman et al., 2005).

Outro programa muito utilizado para simulações numéricas é o PHREEQC. Porém o uso deste para modelar fluidos com alto grau de salinidade é limitado e deve ser otimizado para ambientes de baixa a moderada salinidade e temperatura ambiente. No PHREEQC é possível adequar a simulação para as condições reais do experimento, mostrando as modificações na formação de carbonatos com a variação do pH (Soong et al., 2004).

4. METODOLOGIA

Foram realizados experimentos em autoclaves de aço inoxidável AISI 304 e copos de teflon com capacidade de 100 mL para conter as amostras. As rochas utilizadas neste trabalho consistem em amostras de testemunhos coletados no campo de Buracica, Formação Sergi, localizado na Bacia do Recôncavo a nordeste do Brasil. O reservatório estudado está localizado a uma profundidade máxima de aproximadamente 600 metros, com gradiente geotérmico de temperatura e sob pressão hidrostática. Foram realizados experimentos nas autoclaves com dois tipos de amostras de rochas de reservatório de petróleo de dois poços diferentes. Como no campo de Buracica já se injeta CO₂ a fim de se recuperar taxas maiores de óleo (EOR imiscível), coletaram-se amostras de um poço original, ou seja, pré-injeções de CO₂, intitulado poço A, amostras de um poço em que já se fez injeções por vinte anos (pós-injeção), intitulado poço C e amostras que estão sob o processo de injeção, poço B. Os experimentos foram realizados com amostras dos poços A e C e as amostras dos poços que ainda estão sob o processo de injeções (poço B) serviram como um comparativo real, através de análises no MEV, do que ocorre com as rochas do reservatório utilizado para EOR em relação ao que ocorre com as rochas que foram submetidas às condições para o armazenamento geológico de carbono, simuladas em laboratório. Ainda com estas amostras foi realizada modelagem geoquímica de equilíbrio, para prever as fases minerais estáveis formadas no processo de injeção de CO₂ uma vez que este já é realizado por um longo período de tempo (20 anos).

Assim, analisando as amostras que estão sob injeção, as amostras pré-injeção antes e após os experimentos e as amostras pós-injeção antes e após os experimentos é possível obter vários parâmetros de comparação:

- Comparação das amostras pré - injeção antes e após o experimento;
- Comparação das amostras pós- injeção antes e após o experimento;
- Comparação da composição mineralógica das amostras que estão sob injeção com as amostras após os experimentos, com a finalidade de verificar a possibilidade de armazenar carbono através de aprisionamento mineral em projetos de EOR.

Os ensaios foram realizados conforme a tabela 4.1. Os ensaios foram repetidos, assim, no total, foram realizados 24 experimentos, dos quais 12 são a duplicata.

Tabela 4.1: Quadro resumo das reações realizadas em laboratório.

<i>Amostras</i>	<i>Condições de Reação</i>		
	<i>Condições Supercríticas</i>	<i>Condição intermediária</i>	<i>Condições do campo</i>
	T: 150°C e P: 150 bar	T: 150°C e P: 100 bar	T: 50°C e P: 65 bar
Poço A (Pré injeção – Original)	Água deionizada Solução Salina	Água deionizada Solução Salina	Água deionizada Solução Salina
Poço C (Pós injeção)	Água deionizada Solução Salina	Água deionizada Solução Salina	Água deionizada Solução Salina
Total Experimentos	4	4	4

Conforme a figura 4.1 podemos visualizar o esquema de uma reação montada. Observamos que a amostra está em pedaços de aproximadamente 2 cm x 2 cm x 1 cm, pesando aproximadamente 4,0 g. As amostras estão completamente submersas em água ou na solução salina, consistindo num volume de aproximadamente 20,00 mL. O tempo dos experimentos está fixado em 240 horas, por entender-se que é um tempo médio apropriado para que sejam observadas as modificações nas amostras iniciais. Os experimentos totalizaram aproximadamente 8 meses de experimentação.

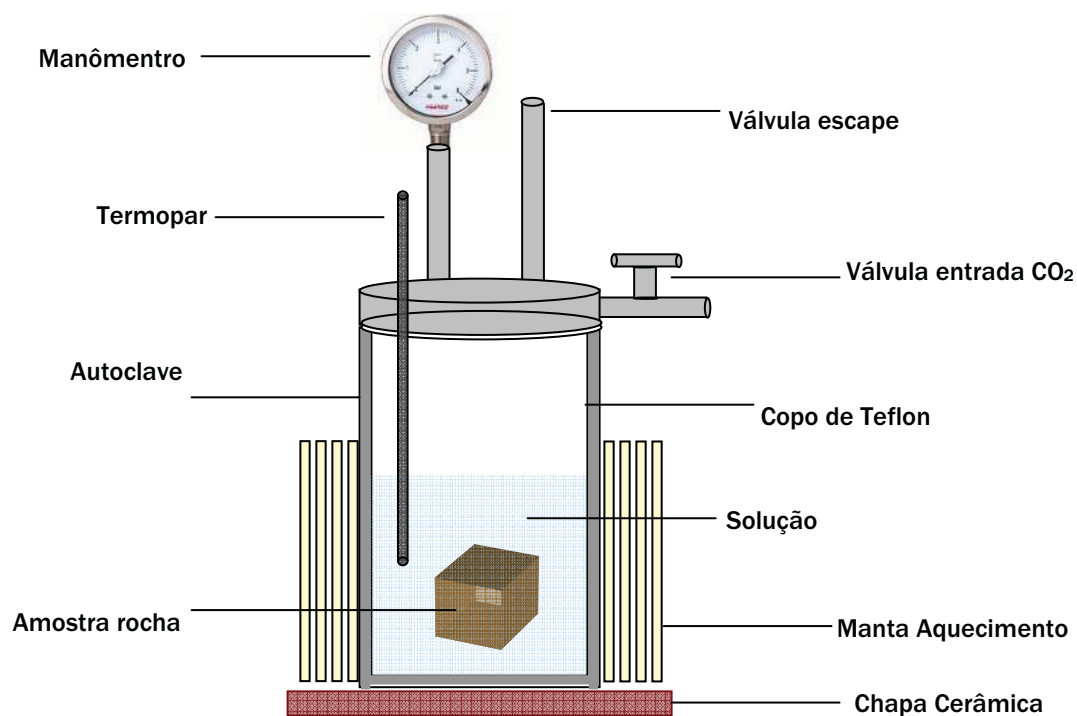


Figura 4.1: Esquema representativo dos equipamentos montados para os experimentos

A solução salina utilizada nos experimentos foi elaborada em laboratório, levando-se como referência a composição salina da água do mar, ou seja, foi utilizada composição química da água do mar padrão, porém com a salinidade reduzida em 1/3. A solução salina utilizada foi um dado hipotético pela inexistência de dados reais da solução presente no reservatório. A composição química da água deionizada e da solução salina utilizada nos experimentos pode ser observada na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Composição química da água deionizada e solução salina.

Íons	Quantidade (ppm)	
	Água deionizada	Solução Salina
Cloreto (Cl ⁻)	0,064	7210
Fluoreto (F ⁻)	0,027	x
Sulfato (SO ₄ ⁻²)	x	800
Sódio (Na ⁺)	0,082	3149
Cálcio (Ca ⁺)	1,02	333,2
Potássio (K ⁺)	0,025	173,7
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻¹)	x	80
Magnésio (Mg ⁺²)	0,012	426

x: não possui o elemento na composição química

Neste trabalho as amostras pertencentes ao Campo de Buracica foram analisadas em microscópio ótico segundo o método Gazzi-Dickson (Gazzi, 1966b; Dickson, 1970; Zuffa, 1980) realizada pelo CEPAC, que consiste em uma análise quantitativa com contagem modal de 300 pontos por lâmina delgada. Esta é uma análise estatística tradicionalmente utilizada para a estimativa da composição mineralógica de amostras de rocha (Gazzi, 1966b). Na contagem de pontos são quantificados os constituintes mineralógicos dispostos ao longo de linhas, a intervalos regulares, sobre a seção petrográfica. Essa análise permite obter-se a quantidade percentual de cada constituinte na amostra, além de avaliados quantitativamente, os constituintes são descritos também individualmente, em aspectos como forma, alterações, arranjo entre os grãos e relação de ordem de formação entre os constituintes (Abel, 2001). Ao final da contagem é obtida a proporção estatística de cada constituinte da rocha amostrada. Os resultados obtidos pela descrição petrográfica foram avaliados a fim de fornecerem subsídios para estudo de possíveis mudanças ocorridas na composição mineralógica das rochas pré e pós-injeção de CO₂ e da integridade do reservatório utilizado para o armazenamento de CO₂.

Além da microscopia ótica, para a caracterização das rochas estudadas foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O MEV é um equipamento que apresenta uma profundidade de foco muito superior a dos microscópios óticos comuns, permitindo observações com aumentos de milhões de vezes. É utilizada para avaliar as mudanças mineralógicas ocorridas entre as amostras pré e pós-experimento. Junto ao MEV foi utilizado o detector de energia dispersiva (EDS), que fornece uma micro análise química das fases minerais presentes, conseqüentemente obtendo-se uma identificação mineralógica mais segura. Foram realizadas também análises da composição da água por ICP -OES antes e após os experimentos em recipientes inertes, devidamente esterilizados, e enviadas para laboratório terceirizado. Utilizou-se a técnica de ICP-OES para analisar os cátions e Cromatografia Iônica para analisar os ânions. A técnica de ICP – OES é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental.

Os elétrons da espécie emitem linhas espectrais, tantas quantas forem suas possíveis transições; as linhas espectrais é que vão determinar o espectro de cada elemento, a intensidade de cada linha vai depender da probabilidade de transição, e do número de átomos que atinge um determinado estado excitado. A técnica de ICP - OES é uma técnica multielementar que executa grande número de determinações em muito pouco tempo, além de poder ser aplicada a diferentes concentrações, devido a possibilidade de escolha de linhas.

Com os dados obtidos através dos experimentos e conhecendo a mineralogia original das amostras foi realizada modelagem numérica de equilíbrio, que serviu como uma ferramenta de apoio para validar os dados obtidos experimentalmente e descrever as reações químicas ocorridas no processo. Os estudos de modelagem estão focados nas interações entre o CO₂, o fluido e os minerais, de forma estática, e também considerando os deslocamentos do CO₂ e fluido na formação. A partir desta, é possível determinar: (1) o grau de solubilidade do CO₂ na fluido, nas condições de temperatura, pressão e salinidade do reservatório, a partir de Equações de Estado adequadas para estas condições (Duan e Sun, 2003); (2) a especiação dos íons e outros componentes na fase aquosa, em equilíbrio com as

fases sólida (minerais) e gasosa (CO_2). As simulações foram realizadas utilizando-se o código PHREEQC v.2.15 (Parkhurst e Appelo, 1999) para especiação de íons e formação de novas fases no equilíbrio.

5. RESULTADOS

Os resultados serão apresentados de forma lógica, seguindo a ordem das amostras coletadas nos poços da Bacia do Recôncavo. As amostras do poço A (pré-injeção), ou seja, poço original, serão analisadas primeiramente; seguida das amostras comparativas dos poços que estão sob injeção (Poço B) e, por último, as amostras dos poços onde houve injeções por vinte anos, amostras pós-injeção (Poço C).

5.1. Amostras poço A (pré-injeção de CO₂)

As amostras do poço A foram submetidas à metodologia descrita no item anterior: foram realizados experimentos sob três condições reacionais diferentes. A primeira situação refere-se à situação real do campo, sendo esta chamada de condições do campo. A segunda refere-se a uma condição intermediária, e a terceira à condição supercrítica. As condições reacionais estão estabelecidas na tabela 4.1 Sendo assim, as amostras foram submetidas a três condições reacionais com a finalidade de identificar as mudanças ocorridas em cada condição e avaliar o comportamento das rochas frente ao CO₂.

5.1.1. Análise petrográfica

A análise petrográfica das amostras do poço referente à pré-injeção (poço A) foi realizada com amostras de rocha de profundidades diferentes das rochas submetidas aos experimentos. Porque as amostras intituladas SE 19_08 (entre 568 e 577 metros), amostras utilizadas nos experimentos, estavam encharcadas em óleo e a laminação não foi bem sucedida. Desta maneira, a amostra utilizada como

referência para a análise petrográfica e modelagem geoquímica foi a amostra intitulada SE 17_08 (580 metros), amostra essa proveniente do mesmo poço da anterior, porém de testemunhos e profundidades diferentes. Assumiu-se que a composição mineralógica não apresenta variações significativas. A análise petrográfica da amostra desse poço pode ser observada em resumo na tabela 5.1

Tabela 5.1: Composição mineralógica de amostras originais poço A.

	Componentes	Percentual
Componentes detriticos	Quartzo (monocristalino 43,33%; policristalino 3,00%)	46,33%
	K-feldspato (microclínico 5,32%; ortoclásio 19,32%)	24,64%
	Plagioclásio	1,00%
	Muscovita	0,33%
	Biotita	0,33%
Componentes diagenéticos	Calcita microcristalina	3,66%
	Esmectita	7,64%
	Macroporo intergranular	15,65%

Estas análises mostram uma predominância de quartzo (quase 50%) e aproximadamente 25% K-feldspato e 15% o volume ocupado pelos poros da rocha. O restante, aproximadamente 12%, está dividido entre os minerais mostrados na tabela 5.1. Conforma a figura 5.1 é possível identificar em azul o volume ocupado pelos poros, sendo responsável pela alta porosidade do reservatório.

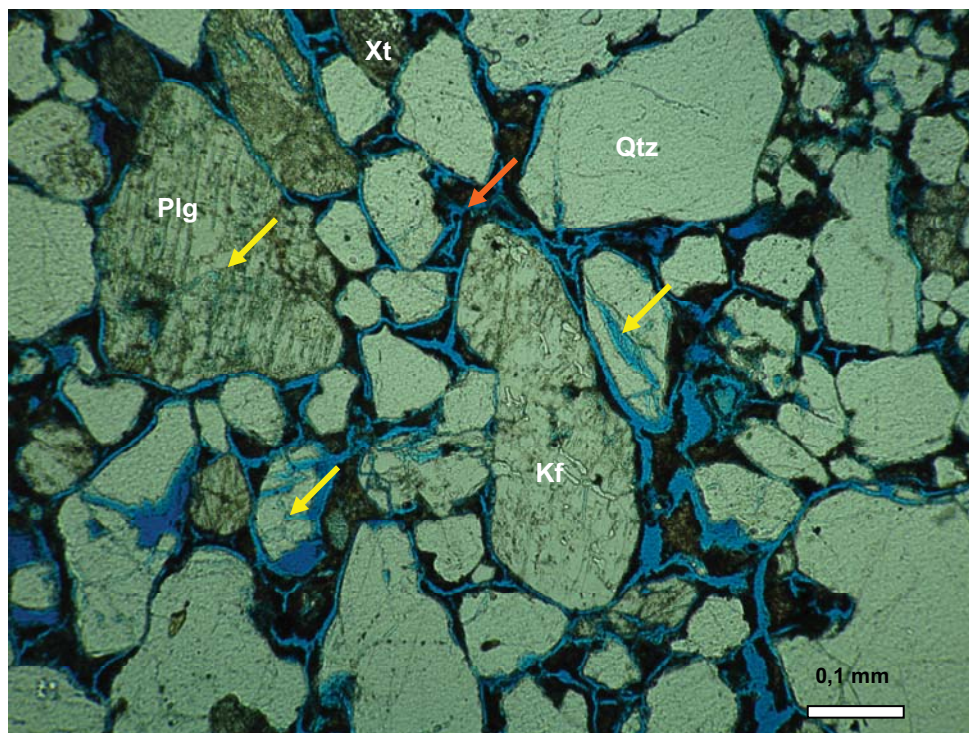


Figura 5.1: Visão geral em luz natural da amostra SE 17_08 mostrando a composição detritica composta predominantemente por quartzo monocristalino (Qtz), feldspato potássico (Kf) e fragmento de rocha metamórfica (xisto, Xt). Observar a dissolução parcial do plagioclásio (Plg) e intenso fraturamento (setas amarelas) dos grãos rúpteis e compactação (seta laranja) dos grãos dúcteis.

5.1.2. Análises Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Como estas amostras de rocha são provenientes de um reservatório de petróleo, para realizar as análises por MEV foi necessária uma limpeza nas mesmas. A primeira tentativa de análise não foi bem sucedida, quando a limpeza foi realizada somente através de aquecimento em estufa, durante três dias consecutivos a 120°C. Na segunda tentativa, utilizou-se limpeza com acetona por entender que não prejudicaria ou modificaria a rocha nem estruturalmente e nem quimicamente. Assim as amostras foram mergulhadas em acetona e permaneceram no líquido por 24 horas; após este período, a acetona foi trocada e assim sucessivamente durante cinco dias. (conforme figura 5.2)

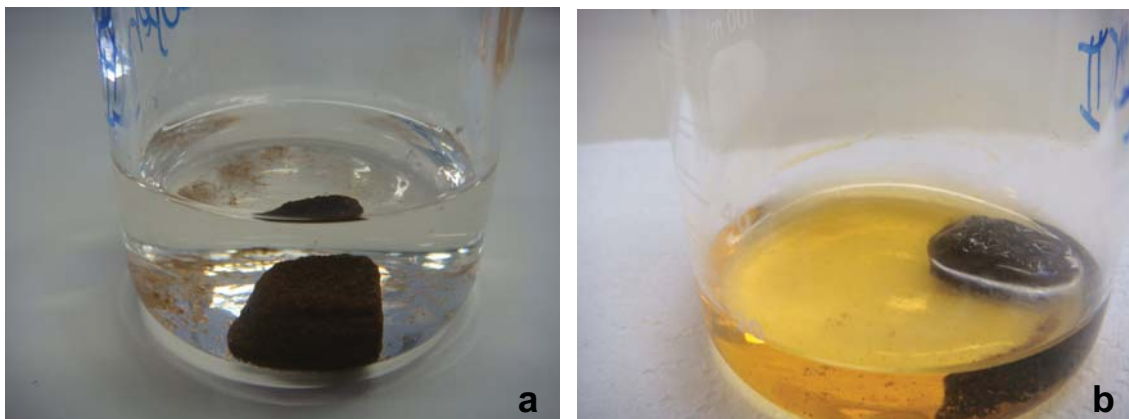


Figura 5.2: (a) amostra na acetona início; (b) amostra depois de 24 horas na acetona.

Esse procedimento foi realizado para todas as amostras do poço pré-injeção. Ressalta-se que o MEV é um equipamento que fornece apenas uma avaliação qualitativa dos volumes dos diferentes minerais da amostra.

A análise do MEV da amostra original, ou seja, amostra do campo que não foi submetida a experimentos mostrou uma quantidade considerável de caulinita $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ (fig. 5.3). Além de argilomineral, provavelmente esmectita $[(\text{Na},\text{Ca})\text{Al}_4(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ (fig. 5.4), K-feldspato $[\text{KAlSi}_3\text{O}_8]$ (fig. 5.5).

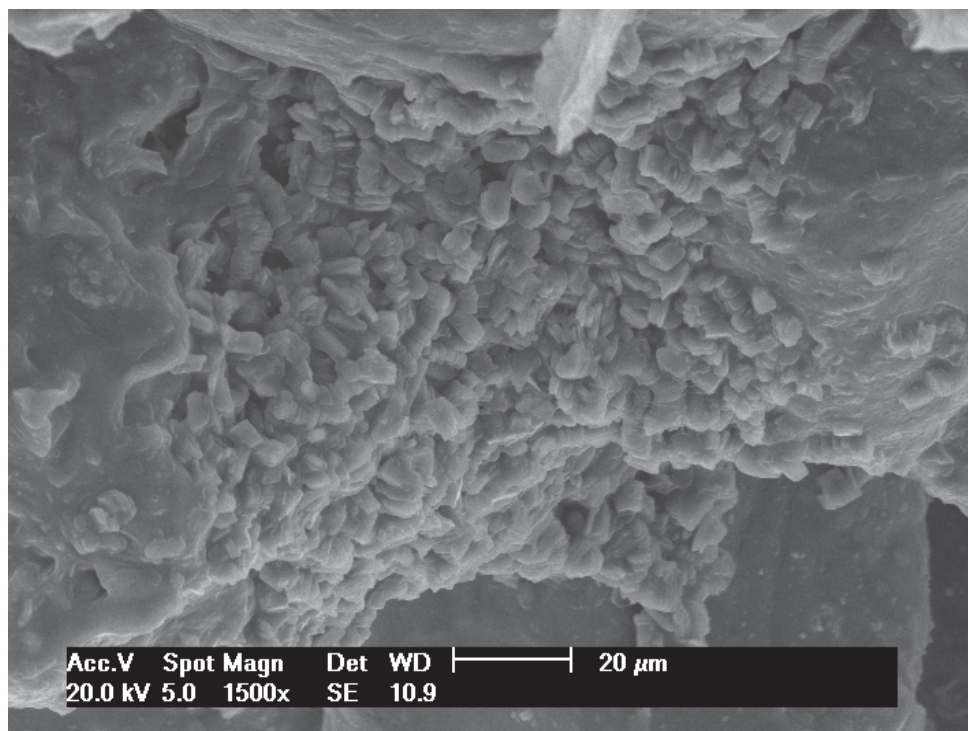


Figura 5.3: Imagem no MEV com 1500x de aumento, e utilizando como detector elétrons secundários (SE) mostrando aglomerados de caulinitas do tipo “booklet” entre os grãos em amostras ainda sem terem sido reagidas.

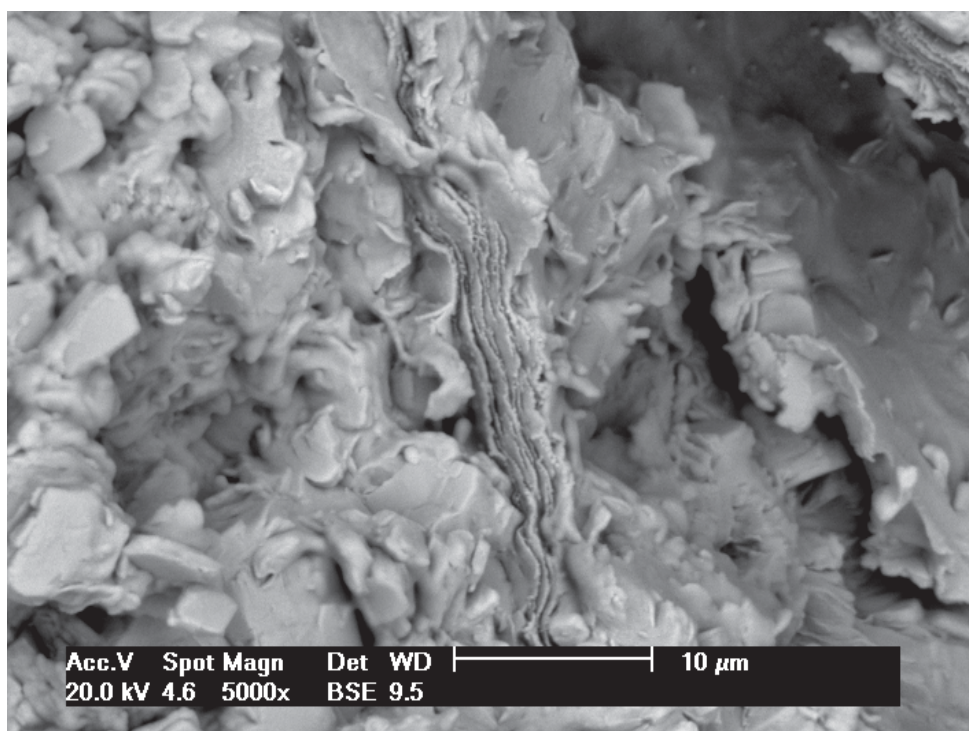


Figura 5.4: Imagem no MEV com 5000x de aumento utilizando como detector elétrons “Backscatter” (BSE) mostrando a formação de um Argilomineral, provavelmente a esmectita em amostras ainda sem terem sido reagidas.

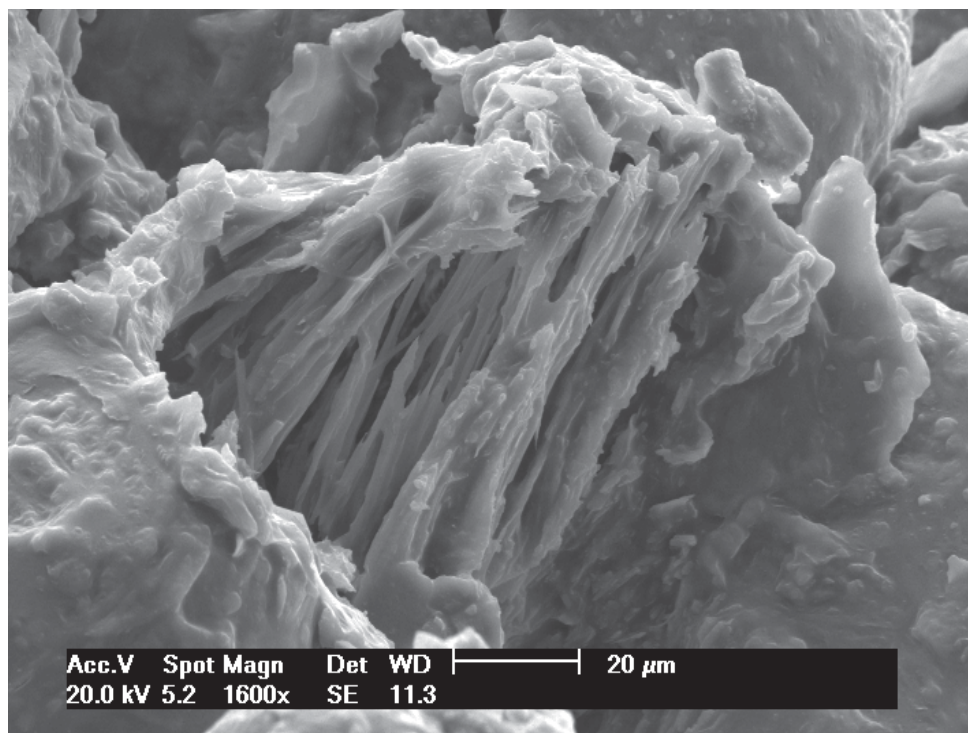


Figura 5.5: Imagem no MEV com 1600x de aumento, e utilizando como detector elétrons secundários (SE) mostrando um K-feldspato parcialmente dissolvido em amostras ainda sem terem sido reagidas.

As análises estão de acordo com o observado na petrologia óptica, embora quantidades de caulinita não tenham sido observadas no microscópio ótico são bem visíveis no MEV.

As amostras pré-injeção submetidas às condições reacionais também foram analisadas no MEV. Os experimentos realizados com água deionizada foram analisados primeiro, seguindo a ordem descrita no item 5.1, amostras submetidas à condição campo, intermediária e supercrítica. As amostras da condição intitulada campo apresentaram K-feldspato dissolvidos (fig. 5.6) e caulinita (Fig. 5.7).

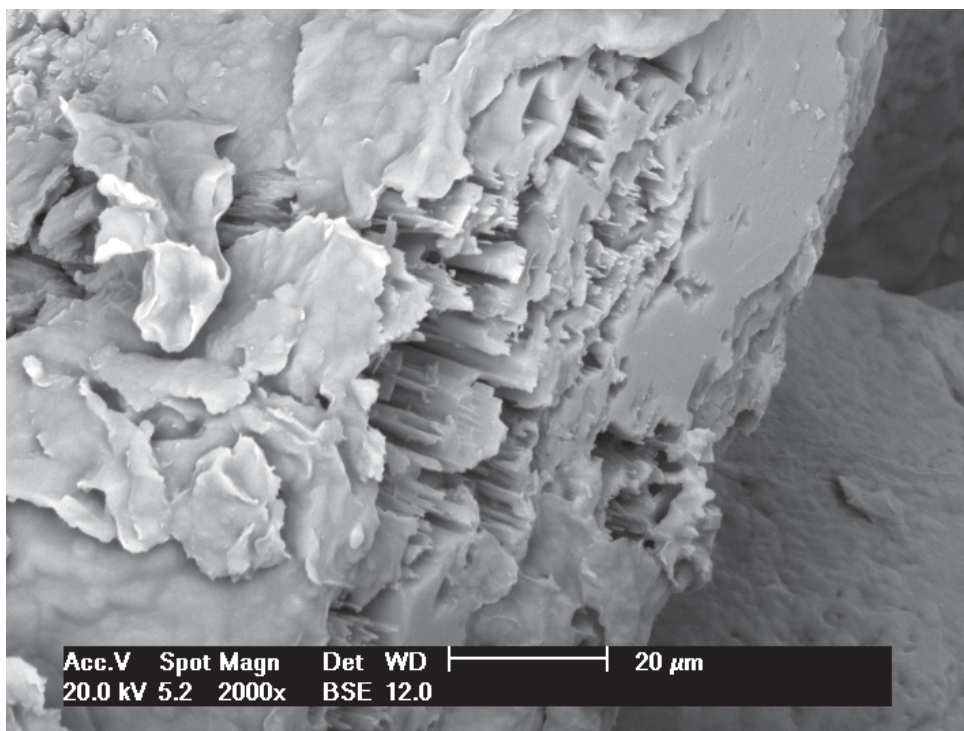


Figura 5.6: Imagem no MEV com aumento de 2000X utilizando como detecto BSE mostrando um K-feldspato parcialmente dissolvido na amostra submetida à condição campo, com água deionizada.

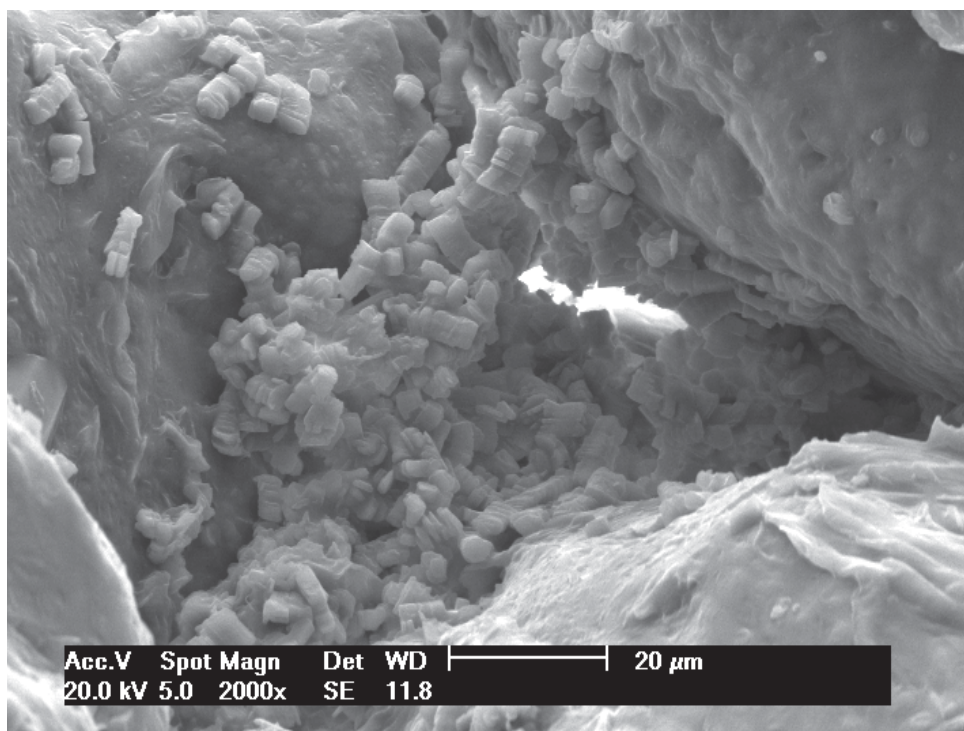


Figura 5.7: Imagem no MEV com aumento de 2000X utilizando detector SE e mostrando a formação de caulinite do tipo “booklet” na amostra submetida à condição campo com água deionizada.

As amostras submetidas às condições intermediárias e supercrítica apresentaram maior quantidade de K-feldspato dissolvidos (Fig. 5.8) se comparada à condição campo e também de aglomerados de caulinita (Fig. 5.9) . Percebeu-se que na condição campo não houve significativas diferenças em relação às amostras originais. Já nas amostras em que o CO₂ estava em estado supercrítico as amostras apresentaram maiores pontos de dissolução de K-feldspato.

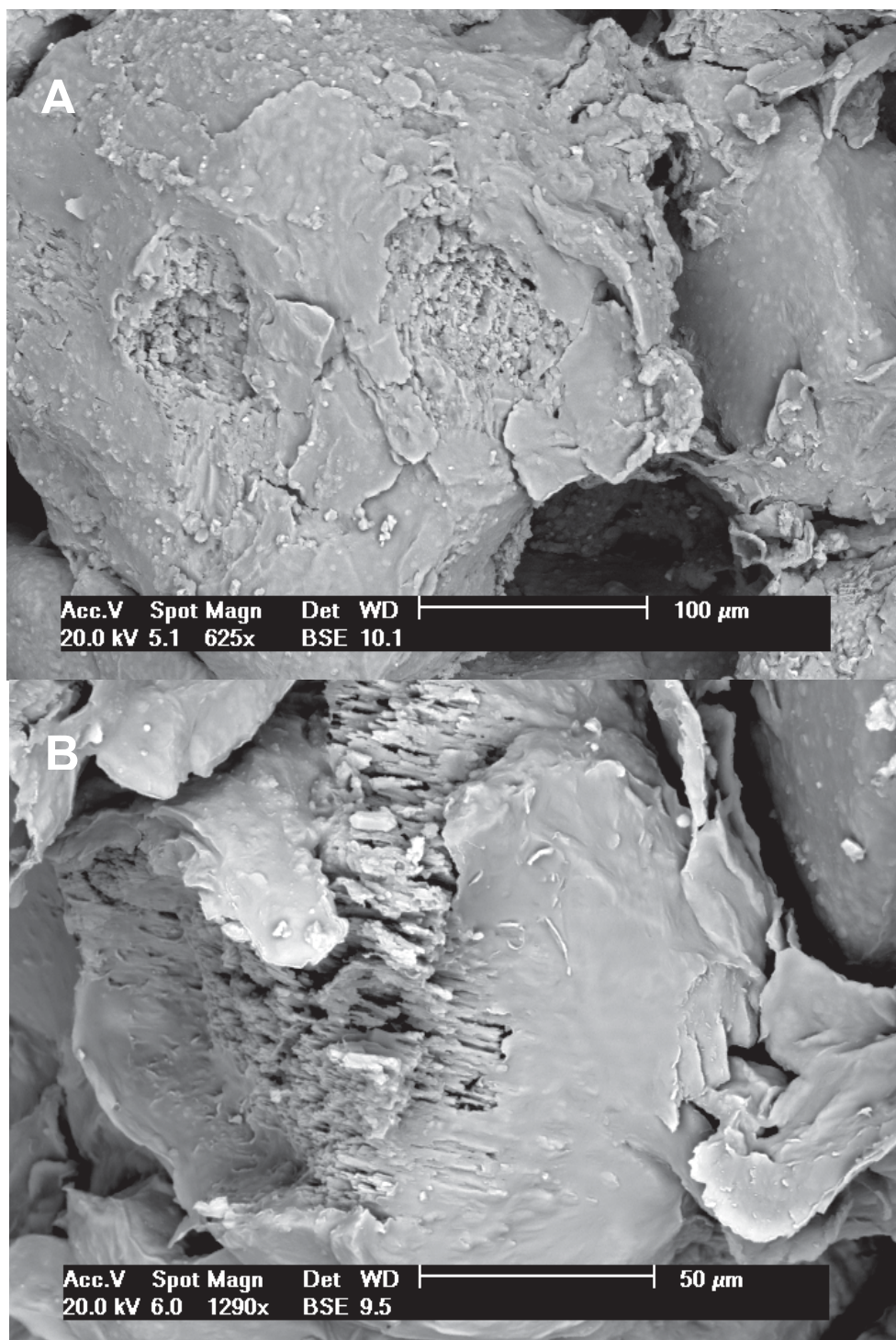


Figura 5.8: Imagem no MEV (a) com detector BSE e 625x de aumento, mostra a dissolução parcial de K-feldspato e (b) com mesmo detector e aumento de 1290x, mostrando dissolução parcial de K-feldspato nas amostras submetidas às condições intermediária e supercrítica com água deionizada.

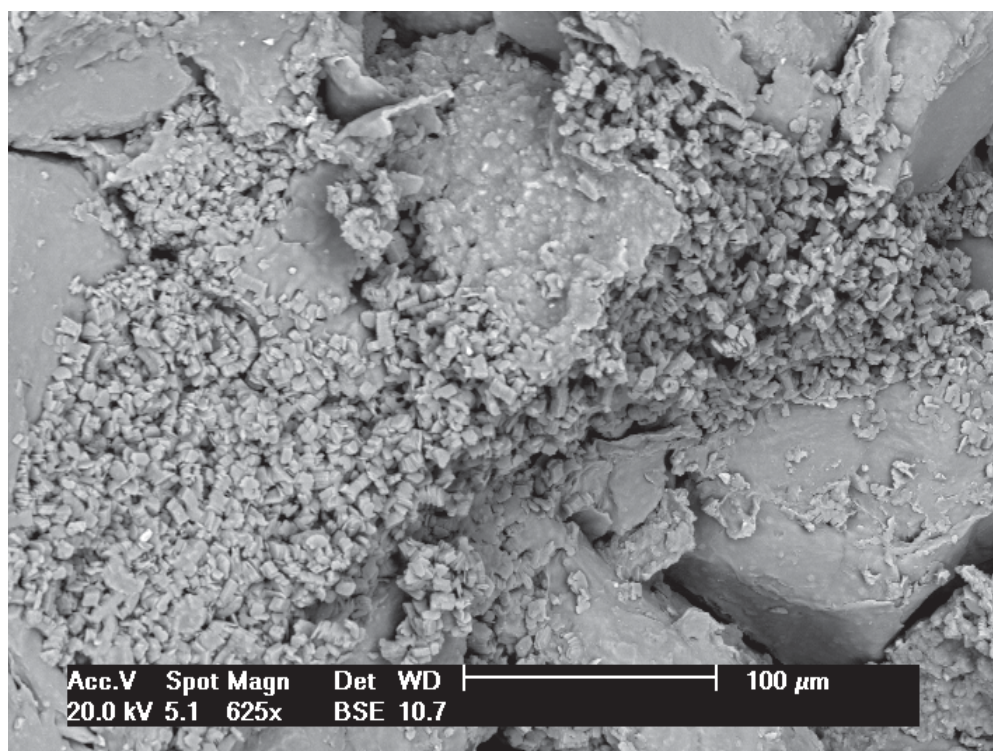


Figura 5.9: Imagem no MEV com aumento de 625X utilizando detector BSE e mostrando um grande aglomerado de caulinita do tipo “booklet” na amostra submetida às condições intermediária e supercrítica com água deionizada.

Já nos experimentos com as amostras deste mesmo poço contendo solução salina, as rochas submetidas à condição do campo apresentaram formação de alguns cristais de halita (NaCl) durante o experimento, isto se deve à composição salina da solução (Fig. 5.10). Também foi observada mais pontos de dissolução de k-feldspato se comparada às amostras da rocha sob a mesma condição (campo), com água deionizada (Fig. 5.10).

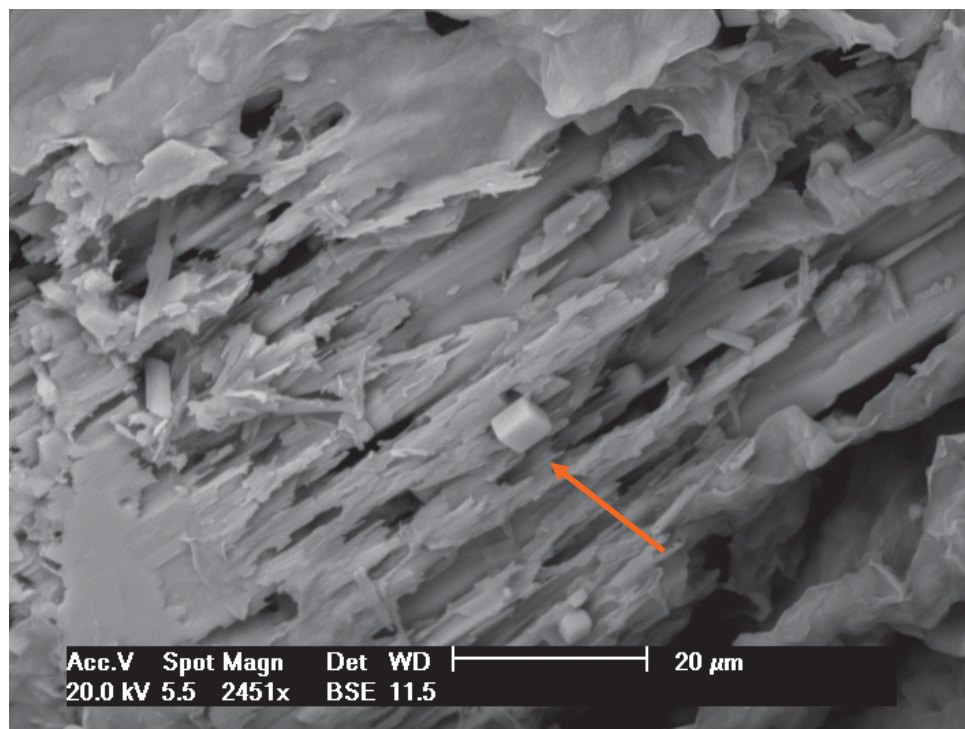


Figura 5.10: Imagem no MEV com aumento de 2451X utilizando detector BSE. A flecha laranja indica um cristal de halita no centro de um K-feldspato, formado na condição campo, com solução salina.

As amostras da condição intermediaria e supercrítica apresentaram grande quantidade de cristais de halita (Fig. 5.11 e Fig. 5.12) e não houve um aumento significativo nos pontos de dissolução de K-feldspato. Porém foi possível observar grandes quantidades de caulinitas preenchendo os espaços entre um grão e outro (Fig. 5.13).

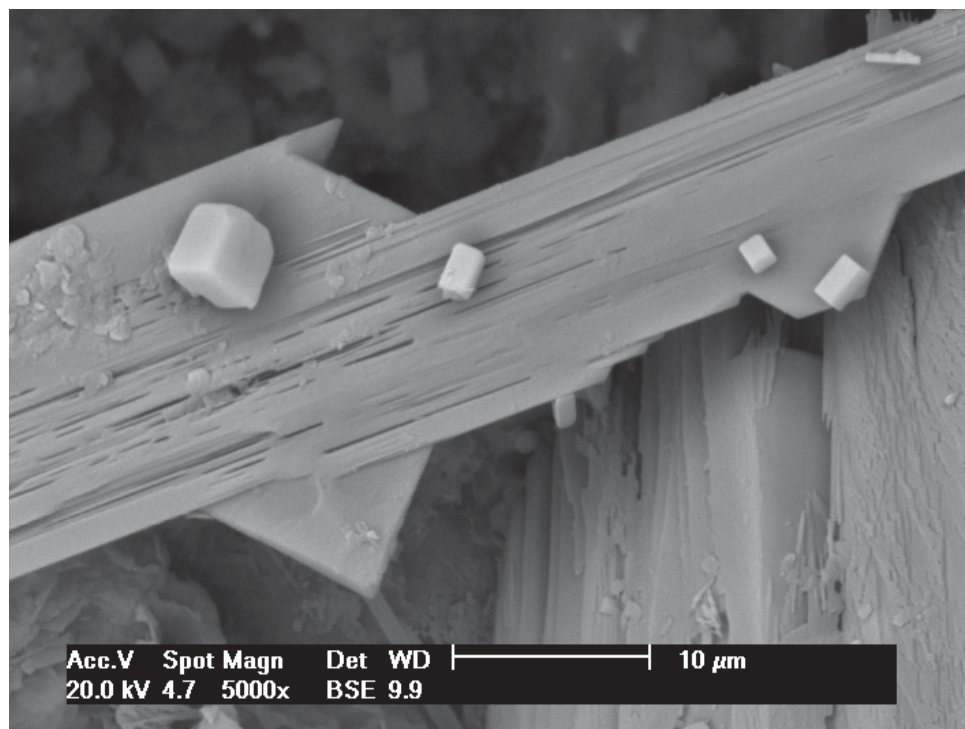


Figura 5.11: Imagem no MEV com aumento de 5000X utilizando detector BSE. Cristais de halita formados na condição intermediária e supercrítica, com solução salina.

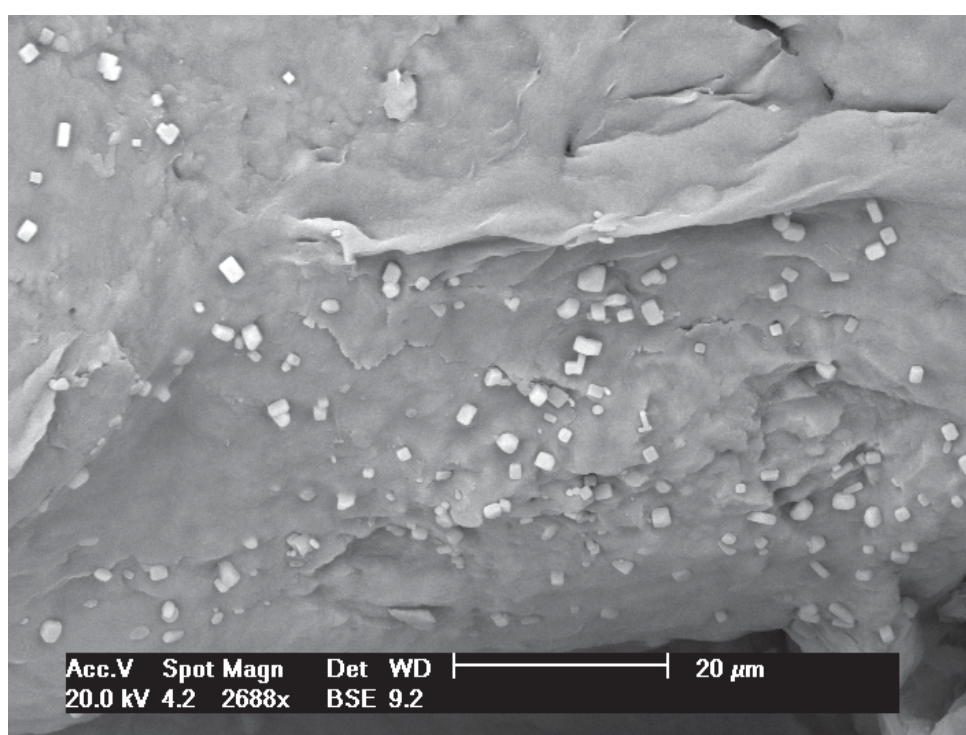


Figura 5.12: Imagem no MEV com aumento de 2688X utilizando detector BSE. Cristais de halita formados na condição intermediária e supercrítica, com solução salina sob esmectita.

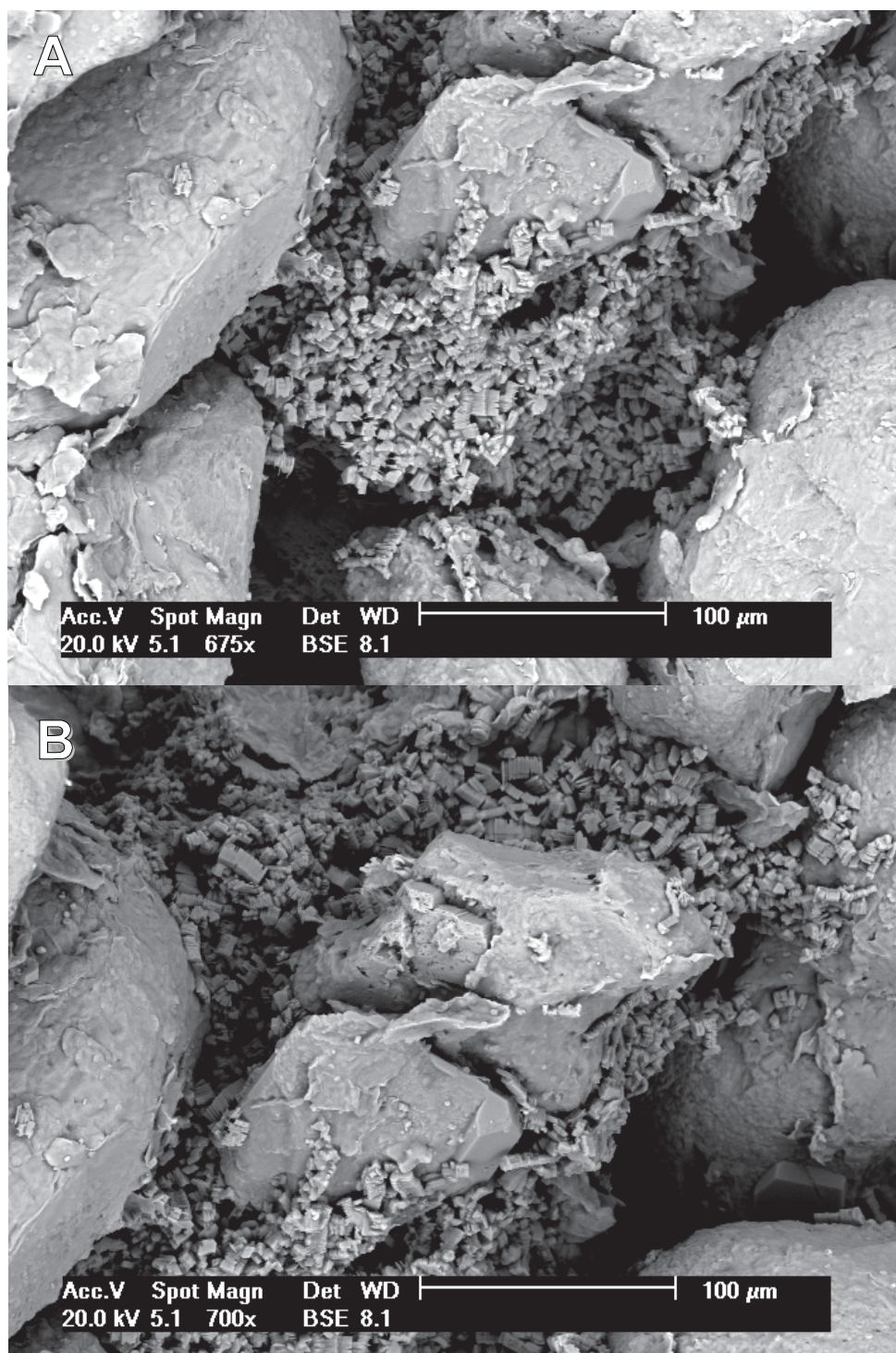


Figura 5.13: Imagem no MEV com aumento de 700X utilizando detector BSE e mostrando em (a) e (b) grandes aglomerados de caulinita do tipo “booklet” na amostra submetida às condições intermediária e supercrítica com solução salina.

5.1.3. Análise da água deionizada e solução salina

As análises da água deionizada foram realizadas antes e após cada experimento. Nas amostras de água deionizada foram analisados os íons: Cl^- ; F^- ; Al^{+3} ; Ca^{+2} ; Sr^{+2} ; Fe^{+2} ; Mg^{+2} ; Mn^{+2} ; K^+ ; Na^+ . O volume inicial de solução para todos os experimentos foi de 20,00 mL observou-se uma diminuição deste volume no final dos experimentos para todas as condições. A variação ficou em torno de 4,30 mL. Isto se deve ao aumento da temperatura e conseqüente vaporização de parte da água. Foi possível observar também que as soluções resultantes das amostras das condições intermediária e supercrítica apresentaram aspecto amarelado. Isto pode ter sido causado pela retirada de óleo das amostras e migração deste para as soluções. Não foi observado nenhum tipo de precipitação na solução final nem nas reações com água deionizada e nem com solução salina. Todas as amostras da solução resultante foram filtradas e pelo aspecto visual não apresentavam indício de precipitação na solução.

As análises químicas da água deionizada mostraram um aumento significativo principalmente nas quantidades de cloretos (Cl^-) e sódio (Na^+) em todas as condições reacionais, como se pode perceber ao analisar a tabela 5.2. Esta mostra de forma reduzida a variação na concentração dos componentes da água deionizada ($\Delta =$ concentração final - concentração inicial). Percebe-se que todos os componentes, com exceção do alumínio (Al^{+3}) na duplicata da condição supercrítica, têm sua concentração aumentada. Isto pode significar que os minerais da rocha foram dissolvidos e incorporaram a solução. A diminuição na concentração do Al^{+3} é muito pequena e pode ser desconsiderado, já que na análise da composição química da solução antes do experimento o elemento não tinha sido detectado, ou seja, variou de zero (0) para 0,008 ou ainda pode significar a precipitação de algum argilomineral, que poderia ser a caulinita.

Tabela 5.2: Variação da concentração de íons da solução antes e após os experimentos.

Variação concentração nas diferentes condições reacionais (ppm)						
Íon	Δ CAMPO 1	Δ CAMPO 2	Δ INTER 1	Δ INTER 2	Δ SUPER 1	Δ SUPER 2
Cloreto Cl⁻	214,3	32,4	172,4	160,76	262,1	120,6
Fluoreto F⁻	0,377	n.d	0,027	0,670	n.d	n.d
Alumínio Al⁺³	X	3,15	x	0,225	n.d	-0,008
Cálcio Ca⁺²	33,18	34,3	6,5	80,7	45,8	51,9
Estrôncio Sr²⁺	X	1,21	x	2,10	x	1,72
Ferro Fe^{+2/+3}	6,58	8,97	0,047	0,389	n.d	0,791
Magnésio Mg⁺²	6,76	6,89	16,2	19,2	11,6	14,4
Manganês Mn⁺²	X	0,757	x	2,22	x	0,774
Potássio K⁺	X	25,8	x	21	112	13,8
Sódio Na⁺	96,3	113,5	115,4	96,6	154,2	104,3

x: não foi possível obter parâmetro de variação, pois um dos laudos não possuía o elemento analisado;

n.d: não foi possível detectar

(-) Sinal negativo: significa que concentração diminuiu após o experimento

Aumentos mais discretos na concentração de Cálcio (Ca⁺) foram observados em todas as condições, embora na condição intermediária 1 esse aumento não seja tão evidente.

Nos experimentos realizados com solução salina houve um cuidado maior ao se colocar e se retirar as soluções do reator, pois como a solução salina possui poder corrosivo frente o aço AISI 304, qualquer local do reator em contato com a solução poderia ser atacado resultando na oxidação do ferro, que poderia ser lixiviado pela solução e contaminar a mesma. Nas primeiras reações das condições campo e intermediária a solução apresentou aspecto amarelado e o reator não apresentou nenhum indício de corrosão, porém na condição supercrítica a solução resultante já apresentava aspecto avermelhado e o reator os primeiros pontos de corrosão. Após todos os experimentos desta amostra com solução salina, os

reatores apresentavam muitos pontos de corrosão, inclusive o copo de teflon apresentava aspecto avermelhado, conforme mostrado nas figuras 5.14 e 5.15.



Figura 5.14: Corrosão do reator de aço inoxidável



Figura 5.15: Corrosão copo de teflon após reação - detalhe fundo do copo -

As soluções resultantes, após filtração, porém não apresentavam mais aspecto avermelhado, e grande parte do ferro lixiviado ficou no papel filtro. Comprovando a eficácia da filtração, as análises no MEV da rocha e da composição química (ICP- OES) da solução não apresentaram quantidades significativas de ferro.

Os resultados das análises da solução salina, como são mostradas na tabela 5.3, apresentam semelhanças a da água deionizada, considerando o aumento considerável nas concentrações de Cloreto (Cl^-) e Sódio (Na^+). Apenas em um experimento a concentração de cloreto diminuiu ao final do mesmo. Essa variação pode ser um erro do laboratório ao realizar a análise, já que todos os outros mostram aumentos congruentes.

O cálculo realizado para determinar essas variações considerou-se somente os laudos das soluções antes e após os experimentos. Muitos parâmetros influem na composição da solução resultante, como: dissolução ou precipitação de minerais da rocha, temperatura e pressão que estão condicionados, pH, interações com

demais equipamentos e reagentes, etc. Como não é possível ter-se uma idéia exata de quanto pode ser precipitado e incorporado à rocha ou somente precipitado na própria solução, e também quão efetiva é a dissolução da rocha, considerou-se que se a concentração inicial foi aumentada os minerais da rocha foram dissolvidos e passaram a fazer parte da solução, e se a concentração foi diminuída os minerais dissolvidos da rocha e mais os íons presentes na solução favorecem a precipitação de novas fases minerais incorporadas à rocha.

Tabela 5.3: Variação da composição dos íons antes e após os experimentos com solução salina

Variação concentração nas diferentes condições reacionais (ppm)						
Íon	Δ CAMPO 1	Δ CAMPO 2	Δ INTER 1	Δ INTER 2	Δ SUPER 1	Δ SUPER 2
Cloreto Cl⁻	1594	-273	2610	2268	1186	2728
Sulfato SO₄⁻²	x	-58,3	-156	-262	-261	218
Alumínio Al⁺³	-1,71	-2,06	0,71	0,03	-2,15	-0,13
Cálcio Ca⁺²	66,8	61,2	161,5	-34,1	-27,5	-307,1
Estrôncio Sr²⁺	5,33	4,57	7,05	3,27	1,93	4,88
Ferro Fe^{+2/+3}	8,25	1,26	2,62	n.d	0,56	n.d
Magnésio Mg⁺²	6	30	353,6	50	71,5	104,6
Manganês Mn⁺²	12,6	7,20	6,69	2,8	5,22	7,85
Potássio K⁺	-11,5	-152,9	105,3	30,5	-151,1	48,8
Sódio Na⁺	345	433	3277	802	683	1044

x: não foi possível obter parâmetro de variação, pois um dos laudos não possuía o elemento analisado;

n.d: não foi possível detectar

(-) Sinal negativo: significa que concentração diminuiu após o experimento

Assim, ao analisar a tabela, podemos perceber que além do Na⁺ e Cl⁻ tiveram aumentos representativos o Ca⁺² e o K⁺ em alguns experimentos e diminuições em outros. Interessante observar que seguindo o raciocínio anterior, o cálcio dissolveria em condições mais amenas e precipitaria em condições mais intensas, já o potássio, não foi possível prever um parâmetro para o seu comportamento já que

nas condições mais amenas (campo) ele precipitaria, na condição intermediária ele dissolveria e na condição supercrítica não seria possível afirmar, pois ele tem comportamentos diferentes em cada experimento.

5.1.4. Variação pH

O pH é um fator importante para entender as transformações químicas que ocorrem durante a reação, pois ele pode determinar as condições de formação de novas fases minerais. Os minerais podem precipitar ou dissolver dependendo do pH do meio a que estão expostos. A figura 5.16 mostra as variações de pH ocorridas nos dois experimentos com água deionizada na condição campo.

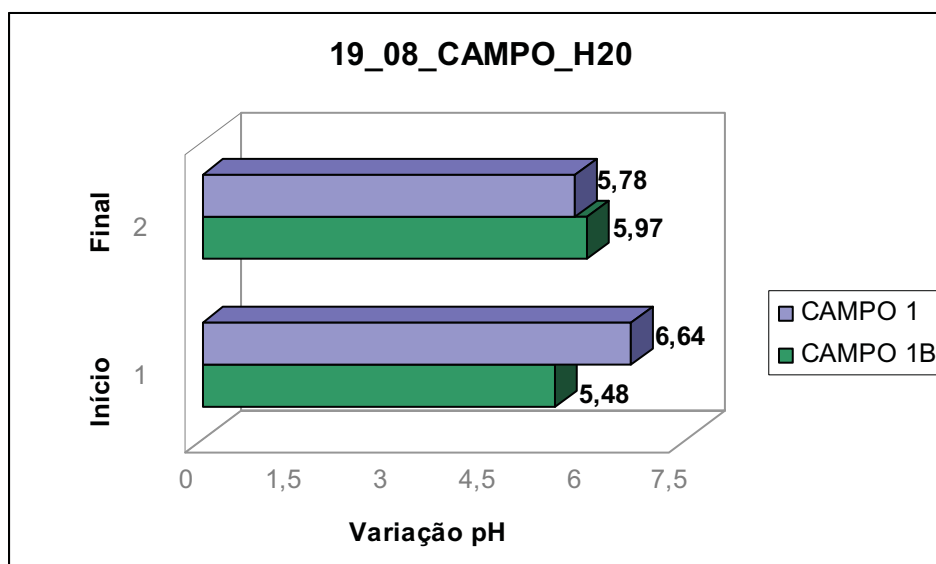


Figura 5.16 Variação pH ocorridas durante a condição campo com água deionizada. Observa-se que no experimento intitulado campo1 em azul, o pH inicia-se mais alto e no final diminui. Na duplicata, campo 1B, em verde, ele inicia-se mais baixo e no final aumenta um pouco, continuando ácido.

É possível observar, em azul, as amostras do primeiro experimento e em verde a duplicata. No primeiro o pH inicia mais alto e após o experimento ele diminui, ficando mais ácido. No experimento intitulado campo 1B, o contrário é observado, quando o pH inicia-se mais ácido e tem um pequeno aumento, finalizando próximo de 6. É interessante ressaltar que nos dois casos o pH inicial estava ácido e permanecem ácido após a reação.

Já para a reação na condição intermediária temos situações diferentes, conforme figura 5.17. No experimento 1 o pH inicial estava mais básico e apresentou uma pequena diminuição após a reação. No experimento 1B o pH estava ácido e aumentou após a reação, mas persistindo ácido.

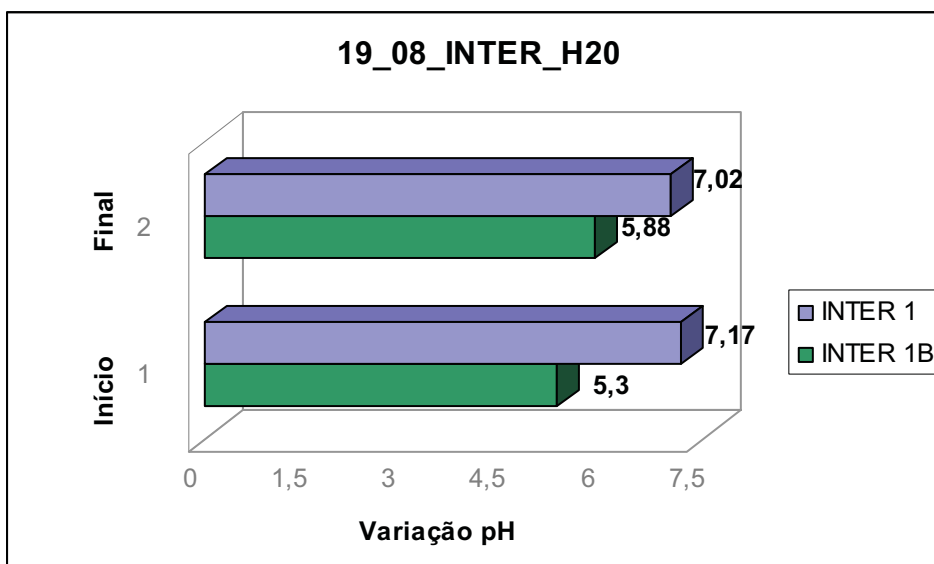


Figura 5.17 Variação pH condição intermediária com água deionizada. Observa-se que no experimento intitulado inter 1 em azul, o pH inicia-se mais alto (básico) e no final diminui continuando básico. Na duplicata (inter 1B) ele inicia-se mais baixo e no final aumenta um pouco, continuando ácido.

Podemos perceber que nos dois casos o pH manteve-se na sua faixa de pH inicial, ou seja, o pH inicial da reação 1 era igual a 7,17 e acabou em 7,02, permanecendo básico. Já na reação 1B o pH inicial era de 5,3 e no final manteve-se ácido, 5,88.

A figura 5.18 mostra a variação do pH para a condição supercrítica. Para o experimento 1, em azul, observamos uma pequena diminuição do pH no final do experimento. Já para o experimento 1B, em verde, percebeu-se um aumento no pH no final do mesmo.

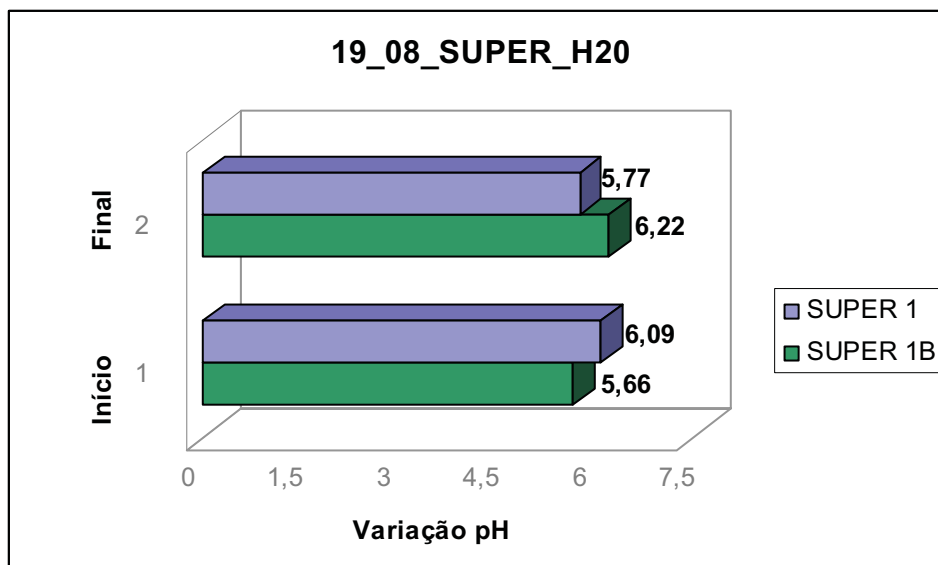


Figura 5.18 Variação pH condição supercrítica com água deionizada. Observa-se que no experimento intitulado super 1, em azul, o pH inicia-se mais alto e no final diminui. Na duplicata (super 1B) ele inicia-se mais baixo e no final aumenta um pouco, continuando ácido.

Durante os seis experimentos e em todas as condições à que a água deionizada foi submetida, o pH se comportou de maneira semelhante, ou seja, quando se iniciava ácido, mantinha-se ácido. E ao ser básico mantinha-se básico, não importando se diminuísse ou aumentasse durante o experimento, as faixas (ácida $\text{pH} < 7$ e básica $\text{pH} > 7$) de pH foram mantidas.

O comportamento do pH nos experimentos com solução salina não foi semelhante ao da água deionizada. Porém entre as condições, houve semelhanças.

Na condição campo (Fig. 5.19) houve diferenças entre o pH inicial das duas reações, o que resultou em variações diferenciadas do pH. No experimento intitulado campo 1 houve um pequeno aumento do pH ao final do experimento. Na condição campo 1B percebeu-se uma diminuição mais acentuada no pH. Esta diferença mais acentuada na qual o pH inicial estava em 6,83, quase básico, e diminui para 5,83, ácido, não condiz com o comportamento até agora observado, em que as faixas de pH (ácida $\text{pH} < 7$ e básica $\text{pH} > 7$) eram mantidas.

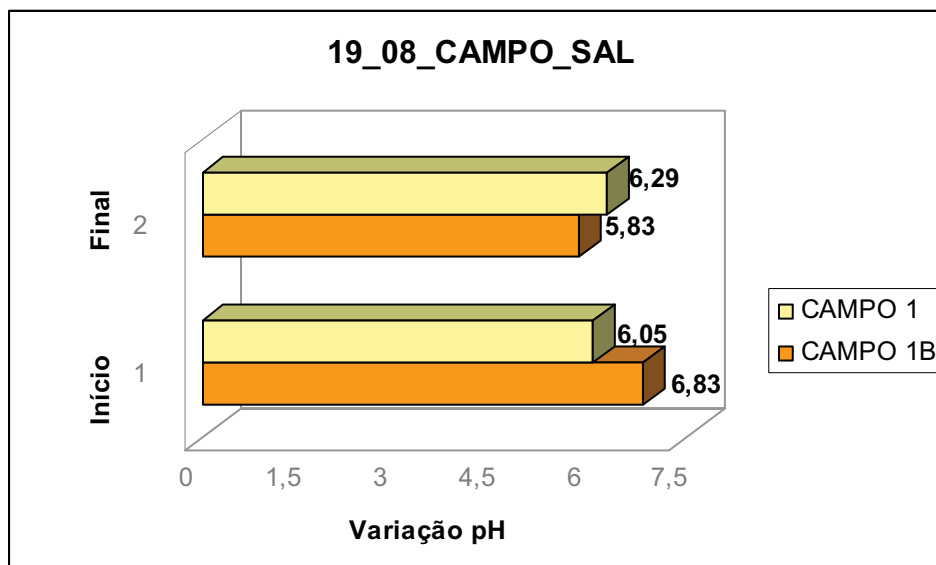


Figura 5.19 Variação pH condição campo, com solução salina. Observa-se que no experimento intitulado campo1, em amarelo, o pH inicia-se mais baixo e no final aumenta um pouco, permanecendo ácido. Na duplicata (campo 1B) o mesmo é observado.

Embora neste exemplo a faixa fosse mantida, continuou ácida, a variação foi maior que a observada para a água deionizada, uma vez que o pH inicial era muito próximo de 7.

Já as condições intermediária e supercrítica (Fig. 5.20 e 5.21) podem ser analisadas em conjunto porque o comportamento foi muito parecido. Nos quatro experimentos das duas condições o pH inicial foi o mesmo 7,14, básico, e em todas as condições este pH diminuiu após o final do experimento, ficando pouco ácido.

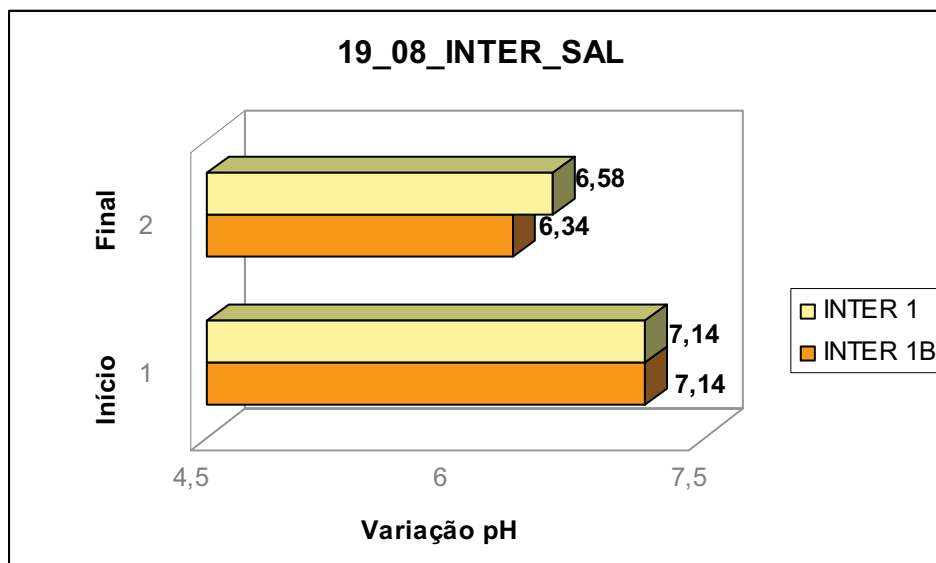


Figura 5.20 Variação pH condição intermediária com solução salina. Observa-se que o pH inicial é o mesmo para os dois, no final os dois experimentos apresentam diminuição do pH, ficando mais ácidos.

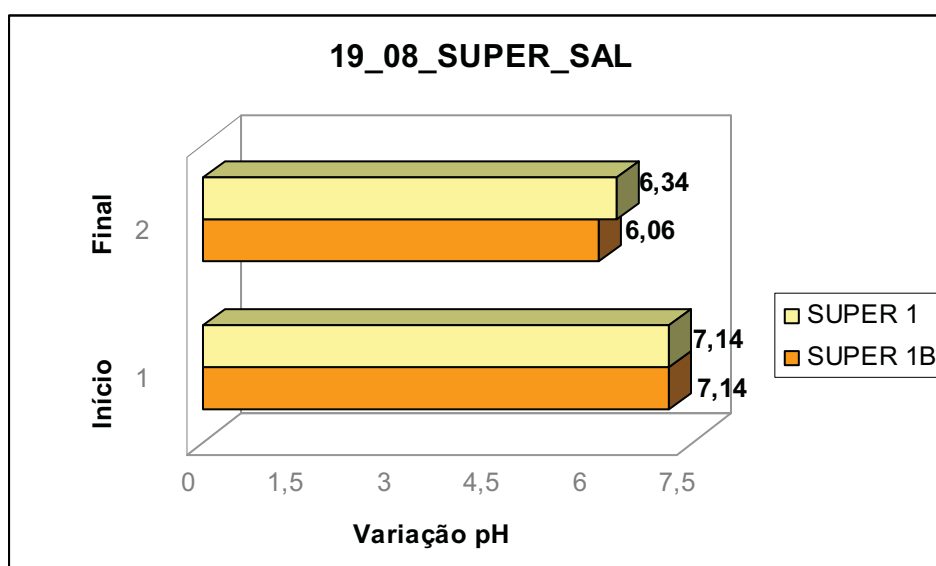


Figura 5.21 Variação pH condição supercrítica com solução salina. Observa-se que o pH inicial é o mesmo para os dois, no final os dois experimentos apresentam diminuição do pH, ficando mais ácidos.

Assim, para a solução salina, o comportamento do pH foi distinto do comportamento observado nos experimentos com água deionizada. Pois nestes últimos dois casos, o pH passou de básico para ácido. Embora seja necessário

analisar outros parâmetros para se ter certeza de quais foram os fatores que afetaram o pH, um é importante ser lembrado, a diferente taxa de solubilização do CO_2 em água deionizada e em solução salina. Este provavelmente seja um fator importante, porque levando-se em consideração que estamos analisando situações em que pressão, temperatura e composição da rocha são iguais para os dois casos, sendo a única variável a composição química da solução em que o meio se encontra, fica claro que os mecanismos de solubilidade do CO_2 são diferentes para os dois casos a ponto de modificar o pH. Se forem comparados os experimentos com água deionizada, o pH manteve-se ácido em quase todos os experimentos (com exceção de um – intermediária 1) e manteve-se mais ácido se forem comparados com os experimentos em solução salina. Assim, a tendência observada é que quanto mais o CO_2 se dissolver na solução maior a probabilidade de interações ocorrerem fazendo com que as variações do pH sejam evidentemente diferenciadas.

5.1.5. Modelagem Geoquímica de equilíbrio

A modelagem geoquímica foi realizada com o programa PHREEQC v.2.15. Com o auxílio desta ferramenta foi possível prever através de modelos numéricos os minerais que poderiam precipitar e também as espécies iônicas que poderiam ser formadas na solução. Os modelos foram realizados utilizando-se os mesmo dados experimentais, como: temperatura, pressão, volume da solução, volume de CO_2 , composição química da solução ou água deionizada e composição mineralógica.

Na tabela 5.4 é possível observar os dados de input e output para todas as condições dessa amostra com água deionizada:

Tabela 5.4: Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com água deionizada.

	Input	Output		
		CAMPO T: 50°C e P=65 bar	INTER T: 150°C e P=100 bar	SUPER T: 150°C e P=150 bar
pH	6,64	6,64	6,64	5,32
Composição mineralógica	Quartzo: 0,03718 mol	0,04685 mol	0,04153 mol	0,04257 mol
	K-feldspato: 0,00417 mol	0	0,002131 mol	0,00163 mol
	Albita: 0,000128 mol	0	0	0
	Anortita: 0,0000543 mol	0	0	0
	Esmectita: 0,0004319 mol	0	0,0004092 mol	0,000391 mol
	Calcita: 0,001823 mol	0,00177 mol	0,001866 mol	0,00186 mol
	Muscovita: 0,0000429 mol	0,001692 mol	0,0008110 mol	0,0009833 mol
Composição H2O DEIONIZADA	Sódio - Na ⁺ 0,082 ppm	222,4 ppm	151,4 ppm	154,5 ppm
	Cloreto - Cl ⁻ 0,064 ppm	0,064 ppm	0,064 ppm	0,064 ppm
	Magnésio - Mg ⁺² 0,012 ppm	473,6 ppm	24,8 ppm	44,1 ppm
	Cálcio - Ca ⁺² 1,02 ppm	230 ppm	25,08 ppm	29,76 ppm
	Potássio - K ⁺ 0 ppm	5101 ppm	2490,9 ppm	3128,6 ppm
	Alumínio - Al ⁺³ 0 ppm	0,000132 ppm	0,00445 ppm	0,00390 ppm
	Ferro - Fe ^{+2/+3} 0 ppm	545,1 ppm	28,5 ppm	50,68 ppm

O primeiro dado para *input* é a composição mineralógica das rochas (ver tabela 5.1), iguais para todas as condições, já que se trata da mesma rocha. Somente o mineral Biotita não pode ser estudado nas simulações porque o banco de dados do programa não possuía este mineral. O percentual referente ao plagioclásio foi dividido entre albita e anortita, 70% da composição faz referência a primeira e 30% a segunda, por fazer referência ao tipo de plagioclásio da Formação Sergi.

A quantidade expressa em mols na verdade é uma relação entre a densidade e a massa de rocha utilizada nos experimentos, pois o percentual descrito através da análise petrográfica pelo método Gazzi-Dickson é uma porcentagem volumétrica,

ou seja, do volume ocupado pelo mineral na rocha. Assim, os cálculos realizados foram o seguinte:

Exemplo:

Quartzo: 46,33%

Massa amostra: 4,0 g

$$d = \frac{m}{V} \therefore 2,62 = \frac{m}{0,4633} \therefore m = 1,2138 \text{ g}$$

Densidade: 2,62 g/cm³

Massa total de todos os constituintes seguindo mesmo raciocínio acima: **2,1736 g**

$$\text{Massa relativa: } \frac{1,2138 \text{ g}}{2,1736 \text{ g}} \times 4,0 \text{ g} = 2,2337 \text{ g}$$

$$\text{Massa molar: } 60,08 \text{ g} \therefore 1 \text{ mol} \text{ ————— } 60,08\text{g}$$

$$x \text{ ————— } 2,2337\text{g}$$

$$x = 0,03718 \text{ mol}$$

Estes cálculos foram realizados para todos os componentes da rocha, os valores podem ser observados na tabela 5.4.

Os dados sobre a composição química da água deionizada foram retirados dos laudos de análise da mesma presente nos anexos. Al⁺³, K⁺ e Fe^{+2/+3} não foram analisados inicialmente, por isso o valor correspondente é zero. Mas se observarmos o *output* eles aparecem em solução e portanto provenientes de dissolução de minerais, por este motivo os valores não puderam ser desconsiderados.

Os valores de temperatura e pressão foram os mesmos das três condições estipuladas na metodologia (item 4.), campo (T: 50°C e P: 65bar), intermediária (T: 150°C e P: 100 bar) e supercrítica (T: 150°C e P:150 bar).

O volume da solução foi o mesmo da metodologia (item 4.) 20,00mL e o volume do CO₂ foi considerado o restante do volume do recipiente. Ou seja, como os reatores e copo de teflon têm capacidade para 100 mL, e a solução ou água deionizada ocuparam 20 mL e a rocha aproximadamente 2 mL, o restante 78 mL foi considerado o volume ocupado pelo CO₂.

Os primeiros dados de *output* mostram os minerais que poderiam precipitar em novas fases minerais ou que não foram totalmente consumidos durante a simulação. Os minerais que poderiam precipitar para a condição campo seriam o quartzo, a calcita e a muscovita, enquanto todos os outros (apresentando valor igual a zero) seriam consumidos durante a reação, lembrando que estes modelos prevêm um equilíbrio químico das fases envolvidas; logo numa reação química os reagentes podem ser consumidos durante a reação para se transformarem em produtos. Neste caso, os constituintes minerais que apresentam valor igual ao zero necessariamente teriam que ter sido dissolvidos e incorporados à solução, pois se no início a rocha possuía um determinado valor do constituinte e estabelecido o equilíbrio o valor apresentado é zero, significa que os constituintes apresentavam, para as determinadas condições, tendência a serem dissolvidos. É importante ressaltar ainda que mesmo que os constituintes tenham sido dissolvidos eles podem ter participado na formação de novas fases minerais. O quartzo teve um pequeno aumento na sua concentração molar, o que significa que pode ter sido precipitado, a calcita apresentou uma diminuição na sua concentração, então é possível inferir que parte dela, pode ter sido dissolvida e a muscovita um aumento significativo.

Os resultados para as condições intermediária e supercrítica mostram que os constituintes que podem precipitar são: quartzo, K-feldspato, esmectita, calcita e muscovita. Na condição intermediária o quartzo e a calcita apresentam aumento pouco significativo na concentração, a esmectita apresentou a mesma concentração inicial, ou seja, ela não interagiu com nenhum dos outros reagentes para formar produtos. O K-feldspato diminuiu sua concentração inicial, o que significa que pode ter sido dissolvido, mas não totalmente a ponto de zerar sua concentração, e por fim a muscovita apresentou aumento significativo na concentração molar.

Na condição supercrítica quartzo, calcita e muscovita apresentaram aumento na concentração, precipitaram. Já o K-feldspato e a esmectita diminuíram a concentração o que pode ser deduzido como uma dissolução favorecendo a precipitação de novas fases minerais incorporadas à rocha.

Os resultados para a composição da solução resultante apresentam aumentos significativos de Na^+ e K^+ para todas as condições reacionais. Para este último, especialmente na condição campo, apresentou um valor final de 5101 ppm, considerando-se que a solução descrita no *input* não continha potássio, foi um aumento considerável. Na simulação dessa condição, como o K – feldspato foi totalmente dissolvido, o potássio pode ter migrado para a solução. O mesmo pode ser induzido para o sódio já que todo o plagioclásio foi absorvido durante a reação. O Cl^- manteve-se constante em todas as simulações, para todas as condições, significando que não foi consumido e nem precipitado. E o alumínio apresentou pequenas variações para todas as condições, variação esta mais significativa somente na condição intermediária e quase indiferente para as outras duas condições. Nos demais elementos para a condição campo foram observados aumentos significativos para o cálcio, magnésio e ferro. Para a condição intermediária e supercrítica, os outros elementos, magnésio, cálcio e ferro demonstraram pequenos aumentos na sua concentração.

A variação do pH apresentou-se de forma semelhante nas condições campo e supercrítica evidenciando uma diminuição de 6,64 para 5,32 e 5,4 respectivamente. Já na condição intermediária o pH teve um aumento discreto.

Através das simulações ainda é possível afirmar que alguns minerais poderiam ser precipitados em novas fases minerais. Os índices de saturação positivo favorecem a formação destes, conforme tabela 5.5. O índice de saturação apresenta uma relação constante entre o produto iônico pelo produto da solubilidade, sendo que se o produto iônico for maior do que o produto de solubilidade, o índice de saturação será positivo. Os compostos que precipitariam em todas as condições são: cronstedtita $[\text{Fe}_2^{++}\text{Fe}^{+++}(\text{SiFe}^{+++})\text{O}_5(\text{OH})_4]$, ferrita (Ca), ferrita (Mg), hidróxido de ferro III (FeOH_3), goetita $[\text{Fe}^{+++}\text{O}(\text{OH})]$, hematita $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$, magnetita $[\text{Fe}^{++}\text{Fe}_2^{+++}\text{O}_4]$, nontronita (Ca, H, K, Mg, Na) $[\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_2^{+++}(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})]$.

Tabela 5.5: Minerais com índices de saturação positivos para simulação com água deionizada.

Mineral	Índice de saturação (SI)		
	CAMPO	INTER	SUPER
Andradita	x	10,79	10,58
Cronstedtita	13,05	20,56	20,83
Dolomita	1,85	1,76	1,93
Epídoto	x	3,87	3,68
Esmectita alto teor Fe-Mg	x	0,21	0,22
Hidróxido de ferro III (FeOH ₃)	3,82	3,78	6,10
Ferrita (Ca)	6,42	13,5	14,04
Ferrita (Mg)	7,67	15,39	15,70
Goetita	8,63	7,67	10,00
Hematita	18,36	17,09	21,76
Huntita	x	x	1,55
Magnesita	0,37	0,66	0,84
Magnetita	15,62	17,28	21,77
Nontronita (Ca)	18,86	17,44	21,74
Nontronita (H)	18,45	16,53	21,18
Nontronita (K)	19,14	17,03	21,68
Nontronita (Mg)	19,03	17,35	21,99
Nontronita (Na)	18,48	17,00	21,21
Siderita	0,92	1,35	1,53

x: não foi possível observar precipitação, SI negativo.

Segundo os modelos os minerais que apresentaram maior índice de saturação em todas as condições seria a nontronita de potássio e magnésio, seguida das nontronitas de hidrogênio, sódio e cálcio, hematita e magnetita. Os minerais com menor índice de saturação não foi possível observar um comportamento padrão, mas para condição campo seria a magnesita (MgCO₃) e para a condição intermediária e supercrítica seria a esmectita [(Na,Ca)Al₄(Si,Al)₈O₂₀(OH)₄·2(H₂O)].

Os dados de modelagem de equilíbrio para as amostras em todas as condições, porém com solução salina, estão expressos na tabela 5.6. Nela é possível observar os dados de *input* e *output*.

Tabela 5.6: Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com solução salina.

	Input	Output		
		CAMPO T: 50°C e P=65 bar	INTER T: 150°C e P=100 bar	SUPER T: 150°C e P=150 bar
pH	6,05	5,24	5,42	5,35
Composição mineralógica	Quartzo: 0,03718 mol;	0,0468 mol	0,0428 mol	0,0439 mol
	K-feldspato: 0,00417 mol;	0	0,00146 mol	0,000896 mol
	Albita: 0,000128 mol;	0	0	0
	Anortita: 0,0000543 mol;	0	0	0
	Esmectita: 0,0004319 mol;	0	0,000431 mol	0,000430 mol
	Calcita: 0,001823 mol;	0,00187 mol	0,00202 mol	0,00202 mol
	Muscovita: 0,0000429 mol.	0,00169 mol	0,00102 mol	0,00121 mol
Composição Solução Salina	Sódio - Na ⁺ 3149 ppm	3381 ppm	3303 ppm	3305 ppm
	Cloreto - Cl ⁻ 7210 ppm	7231,8 ppm	7211 ppm	7228 ppm
	Magnésio - Mg ⁺² 427 ppm	901,7 ppm	428 ppm	428 ppm
	Cálcio - Ca ⁺² 333 ppm	361,2 ppm	42,8 ppm	46,8 ppm
	Potássio - K ⁺ 174 ppm	5272,8 ppm	3543,5 ppm	4282,2 ppm
	Sulfato - SO ₄ ⁻² 895 ppm	149,5 ppm (S)	149,3 ppm (S)	149,3 ppm (S) continua
	Carbonato - HCO ₃ ⁻ 79 ppm	-----	-----	-----
	Alumínio - Al ⁺³ 0 ppm	0,0002 ppm	0,0046 ppm	0,0040 ppm
Ferro - Fe ^{+2/+3} 0 ppm	544,2 ppm	0,3137 ppm	1,34 ppm	

Os dados de *input* relativos à composição mineralógica das amostras submetidas à solução salina são os mesmos observados na tabela 5.4; os cálculos realizados para transformar a porcentagem volumétrica em número de mols foi o mesmo realizado para as amostras com solução salina. Nesta tabela (5.6) distinguem-se a composição da solução salina e os valores de pH, uma vez que estes valores de pH dizem respeito ao pH medido no momento da preparação da solução salina.

Nos dados sobre a composição da solução salina, alumínio e ferro não estavam presentes na solução salina inicial, mas foram observados no *output*, logo os valores iniciais correspondem à zero.

Nos dados de *output* relacionados à composição mineralógica são observados resultados semelhantes ao da água deionizada. Na condição campo quartzo, calcita e muscovita precipitariam. Todos com valores superiores aos iniciais, prevendo assim a formação de novas fases minerais. Na condição intermediária e supercrítica, precipitariam K-feldspato, esmectita, calcita e muscovita. Destes somente o K-feldspato apresenta diminuição na concentração molar, significando que parte pode ter-se dissolvido. A esmectita manteve-se praticamente constante nas duas condições. Os demais, quartzo, calcita e muscovita mostraram um pequeno aumento na quantidade inicial.

Os dados da composição salina mostram aumentos consideráveis em todas as condições para o sódio, cloro e potássio. Os dados relativos ao sulfato estão descritos somente como enxofre (S), assim a diminuição está também relacionada à massa molar do composto. Variações pequenas na concentração do alumínio foram observadas em todas as condições. Na condição campo magnésio, cálcio e ferro demonstraram aumento na concentração. Na condição intermediária, os elementos que merecem destaque são o cálcio que apresentou diminuição na concentração; e potássio que aumentou bastante sua concentração. Na condição supercrítica o potássio também apresentou um aumento muito grande considerando as outras condições e também os dados relativos à água deionizada. Cálcio e ferro apresentaram aumentos dentro da faixa de variação se comparado às outras condições.

Ainda sobre a análise destas amostras, é possível observar na tabela 5.7 quais fases minerais apresentam índice de saturação positivo, identificando as possíveis fases minerais que podem precipitar. Fases minerais semelhantes foram observadas em todas as condições, como: cronstedtita, dolomita $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, ferrita (Ca), ferrita (Mg), goetita, hematita, magnesita $[\text{MgCO}_3]$, magnetita, nontronita (Ca, H, K, Mg, Na) e siderita $[\text{Fe}^{++}\text{CO}_3]$

Tabela 5.7: Minerais com índices de saturação positivos para simulação com solução salina.

Mineral	Índice de saturação (SI)		
	CAMPO	INTER	SUPER
Andradita	x	6,54	7,11
Cronstedtita	12,59	12,13	13,99
Dolomita	1,92	2,61	2,58
Epídoto	x	1,75	1,94
Hidróxido de ferro III (FeOH ₃)	3,69	3,82	4,36
Ferrita (Ca)	6,17	9,65	10,57
Ferrita (Mg)	7,49	11,99	12,89
Goetita	8,51	7,72	8,26
Hematita	18,12	17,20	18,3
Huntita	x	3,59	3,51
Jarosita (Na)	7,17	x	x
Jarosita	13,73	11,23	13,21
Magnesita	0,44	1,52	1,49
Magnetita	15,27	15,14	16,62
Nontronita (Ca)	18,63	17,2	18,27
Nontronita (H)	18,22	16,62	17,22
Nontronita (K)	18,87	17,12	18,21
Nontronita (Mg)	18,81	17,57	18,63
Nontronita (Na)	18,60	17,07	18,14
Saponita (Ca)	x	1,11	0,47
Saponita (H)	x	0,52	x
Saponita (K)	x	1,02	0,41
Saponita (Mg)	x	1,46	0,82
Saponita (Na)	x	0,98	0,34
Siderita	0,81	x	x
Talco	x	0,87	0,26

x: não foi possível observar precipitação, SI negativo.

O mesmo raciocínio pode ser utilizado nas amostras submetidas à solução salina, ou seja, considerando-se os valores SI positivo em todas as condições os maiores índices foram observados para nontronita de potássio e magnésio, seguida da de sódio, cálcio e hidrogênio e também a hematita apresentou valores consideravelmente altos. Para os valores mais baixos não foi possível fazer uma

relação entre as três condições, porém entre as condições intermediária e supercrítica os índices mais baixos são o talco $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, seguido da saponita de potássio $[\text{Ca}_{1/2},\text{Na})_{0,3}(\text{Mg},\text{Fe}^{++})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$. Na condição campo o valor mais baixo foi do mineral magnesita.

Os demais valores estão detalhados na tabela 5.7, mas é importante ressaltar que minerais como jarosita $[\text{KFe}^{+++}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, jarosita de sódio $[\text{NaFe}^{+++}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, as saponitas e o talco não tinham sido observados na tabela 5.5, na qual as simulações foram realizadas com água deionizada.

5.2. Amostras poço B - durante a injeção de CO_2

As amostras denominadas durante a injeção são aquelas extraídas de poços perfurados no reservatório em que a PETROBRAS realiza injeções de CO_2 com a finalidade de recuperar quantidades adicionais de petróleo. Para estas amostras foram realizadas somente análises petrográficas, MEV e modelagem numérica de equilíbrio, para comparar os dados obtidos através dos experimentos realizados com as amostras pré e pós-injeção (poço A e C).

Desta maneira serão apresentadas todas as análises de cada amostra. As amostras analisadas foram intituladas SE 29_08, SE 30_08, SE 31_08 e SE 34_08. Foram feitas análises para todas as condições realizadas experimentalmente com água deionizada e com solução salina. No total analisaram-se quatro amostras diferentes, todas do poço B.

5.2.1. Amostra SE 29_08

A amostra SE 29_08 é a primeira amostra do poço B analisada. A amostra está numa profundidade de 582 metros. Através da tabela 5.8 é possível observar a análise petrográfica da rocha. A análise petrográfica mostra uma predominância de quartzo, seguida de K-feldspato e uma grande quantidade de calcita microcristalina.

Tabela 5.8: Composição mineralógica da amostra SE 29_08.

	Componentes	Percentual
Componentes detríticos	Quartzo (monocristalino 47,00% policristalino 0,33%)	46,22%
	K-feldspato (microclínico 4,19%; ortoclásio 11,66 %)	15,87%
	Plagioclásio	1,86%
	Muscovita	0,46%
	Biotita	0,33%
Componentes diagenéticos	Calcita (microcristalina 11,18%; mosaico fino 0,46%)	11,64%
	Esmectita	6,99%
	Macroporo intergranular	14,01%

Através da análise petrográfica é possível observar a formação de calcitas nas amostras do poço B, fato este que não se observava nas amostras pré injeção. Pode-se observar ainda que a granulometria é de grossa a média, com porosidade relativamente alta. As amostras do poço pré-injeção apresentavam porosidade maior do que estas o que pode ser relacionado com o destacante percentual de calcita microcristalina formada entre os poros da rocha, diminuindo assim a porosidade da mesma. A figura 5.22 mostra uma visão geral da amostra, detalhando os poros em azul e em marrom, entre os poros, a formação da calcita microcristalina.

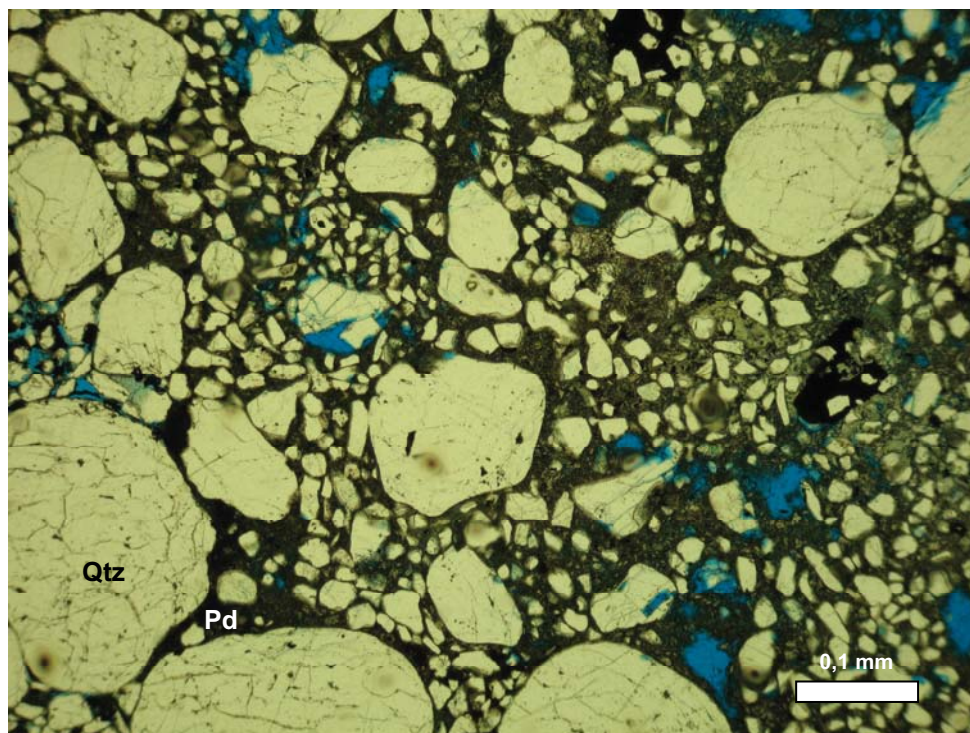


Figura 5.22: Micrografias óticas de lâminas petrográficas. Visão geral em luz natural da amostra SE-08-29 mostrando a composição detrítica (Qtz: quartzo monocristalino) e diagenética (Pd: pseudomatrizes argilosas).

Ainda é possível observar em azul (Fig. 5.23), grãos que foram totalmente dissolvidos, chamando-se de porosidade móldica. É possível observar que a porosidade ocupa todo o volume antes ocupado pelo grão que foi totalmente dissolvido pelo fluido que percolou sob estas rochas.

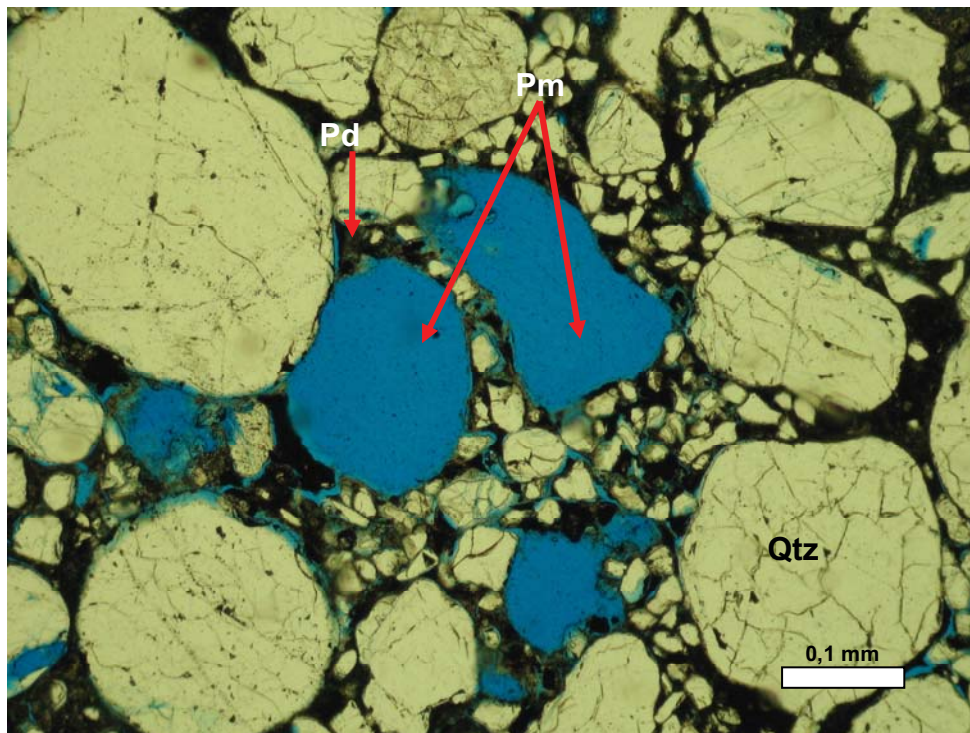


Figura 5.23: Micrografias óticas de lâminas petrográficas. (A) Visão geral em luz natural da amostra SE-08-29 mostrando a composição detrítica (Qtz: quartzo monocristalino; Kf: feldspato potássico) e diagenética (Pm: poro móldico; Pd: pseudomatriz).

As análises do MEV mostram, além da formação de calcita (Fig. 5.24) a o detalhe da formação de calcita como mostrada na foto 5.25 do MEV.

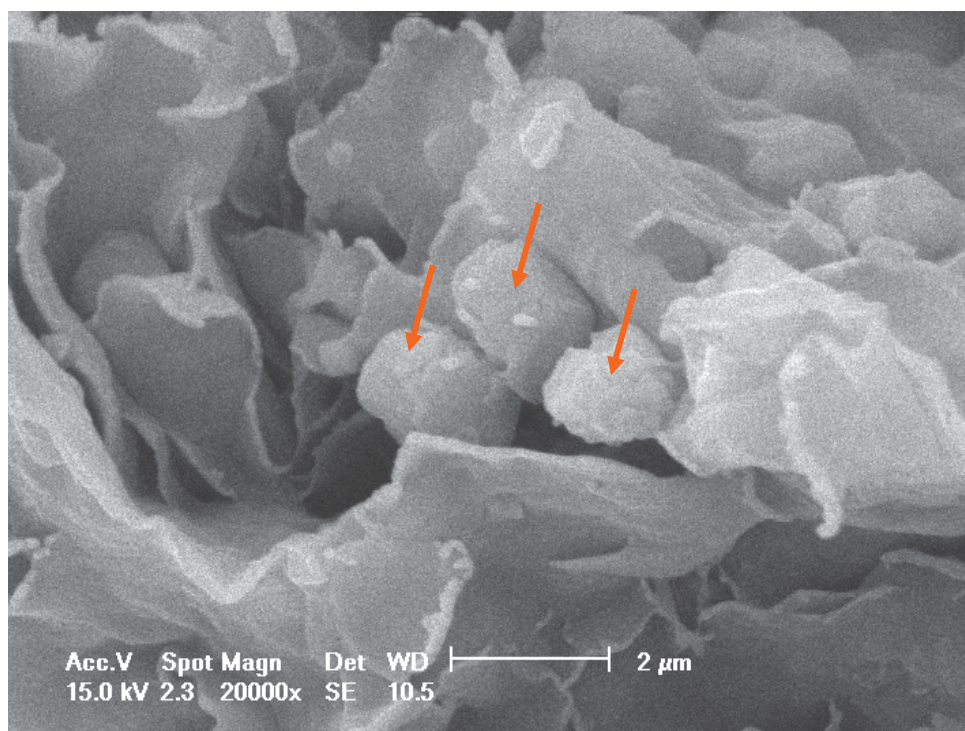


Figura 5.24: Imagem no MEV com 20000x de aumento utilizando detector SE mostrando nas setas laranja a formação de calcitas microcristalina em amostras do poço B.

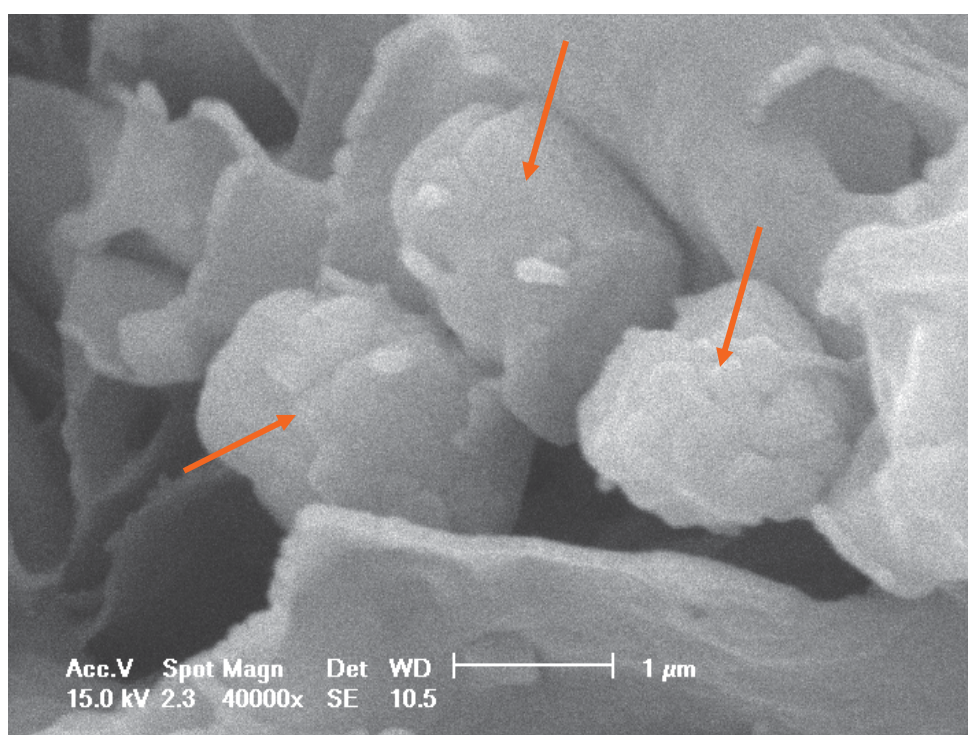


Figura 5.25: Imagem no MEV com 40000x de aumento utilizando detector SE, detalhe da figura 5.24 mostrando nas setas laranja a formação de calcitas microcristalina em amostras do poço B.

A simulação numérica foi realizada com os mesmos dados experimentais, com exceção da análise petrográfica que foi realizada especificamente para estas amostras. Na tabela 5.9 é possível observar todos os dados iniciais e finais para os experimentos simulados com água deionizada. Os cálculos para transformar percentual volumétrico em número de mols estão descritos no item 5.1.5.

Tabela 5.9: Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com água deionizada.

	Input	Output		
		CAMPO T: 50°C e P=65 bar	INTER T: 150°C e P=100 bar	SUPER T: 150°C e P=150 bar
pH	6,64	5,28	5,51	5,4
Composição mineralógica	Quartzo: 0,04658mol	0,05516 mol	0,05139 mol	0,05242 mol
	K-feldspato: 0,003373 mol	0	0,001272 mol	0,0007768 mol
	Albita: 0,000299 mol	0	0	0
	Anortita: 0,0001268 mol	0	0	0
	Esmectita:0,0004963 mol	0	0,0004770 mol	0,0004614 mol
	Calcita:0,007282 mol	0,007290 mol	0,007398 mol	0,007396 mol
	Muscovita: 0,000075 mol	0,001590 mol	0,0009674 mol	0,001139 mol
Composição H2O DEIONIZADA	Sódio - Na ⁺ 0,082 ppm	431 ppm	348 ppm	350 ppm
	Cloreto - Cl ⁻ 0,064 ppm	0,064 ppm	0,064 ppm	0,064 ppm
	Magnésio - Mg ⁺² 0,012 ppm	544 ppm	21,13 ppm	38,2 ppm
	Cálcio - Ca ⁺² 1,02 ppm	259 ppm	23,43 ppm	28,26 ppm
	Potássio - K ⁺ 0 ppm	3826 ppm	2367 ppm	3006 ppm
	Alumínio - Al ⁺³ 0 ppm	0,000162 ppm	0,0047 ppm	0,0040 ppm
	Ferro - Fe ^{+2/+3} 0 ppm	625 ppm	24,26 ppm	44 ppm

Os dados sobre modelagem numérica podem ser observados na tabela acima (5.9). Podemos perceber através dos dados de *output* que os minerais que poderiam precipitar, ou seja, que tiveram sua concentração aumentada são: quartzo, calcita e muscovita, em todas as condições. Albita e anortita tiveram sua concentração diminuída a zero em todas as condições, significando que foram totalmente dissolvidos durante a simulação para todas as condições. K-feldspato e

esmectita foram totalmente dissolvidos ou absorvidos durante a simulação para a condição campo e tiveram sua concentração diminuída para as demais condições, significando que embora não fossem totalmente dissolvidos, um pouco foi incorporado à solução.

No que diz respeito à solução salina, as concentrações de sódio, magnésio, cálcio, potássio, ferro e alumínio em todas as condições tiveram suas concentrações aumentadas, mesmo que a variação do último seja muito pequena, significa que os íons provenientes da dissolução foram incorporados à solução.

O pH diminuiu em todas as condições, o que pode ter sido gerado pela alta solubilização do CO₂ em águas pouco salinas.

Na tabela 5.10 é possível observar o índice de saturação positivo o que indica a possível formação dos minerais durante a simulação do experimento.

Tabela 5.10: Minerais com índices de saturação positivos para simulação com água deionizada.

Mineral	Índice de saturação (SI)		
	CAMPO	INTER	SUPER
Andradita	x	10,69	10,49
Anita	x	x	x
Cronstedtita	13,15	20,37	20,65
Dolomita	1,86	1,72	1,89
Epídoto	x	3,82	3,63
Esmectita alto teor Fé-Mg	x	0,17	0,18
Hidróxido de ferro III (FeOH ₃)	3,84	5,90	6,05
Ferrita (Ca)	6,46	13,80	13,95
Ferrita (Mg)	7,72	15,25	15,57
Goetita	8,66	9,79	9,95
Hematita	18,41	21,35	21,67
Huntita	x	0,91	1,43
Magnesita	0,38	0,62	0,80
Magnetita	15,70	21,33	21,65
Nontronita (Ca)	18,93	21,36	21,74
Nontronita (H)	18,52	20,77	21,09
Nontronita (K)	19,15	21,27	21,59

continua

Nontronita (Mg)	19,10	21,57	21,89
Nontronita (Na)	18,63	20,96	21,24
Siderita	0,94	1,33	1,49

x: não foi possível observar precipitação, SI negativo.

Os maiores índices de saturação para esta amostra, considerando-se todas as condições são as das nontronitas, seguidas da hematita. Os menores índices são da magnesita para todas as condições, significando que entre as estipuladas na tabela, há menor chance de haver precipitação de magnesita e maior chance de haver precipitação de nontronitas.

Já os dados contidos na tabela 5.11 dizem respeito aos valores de input e output para todas as condições reacionadas com solução salina.

Os dados referentes à solução salina mostram aumento considerável em todas as condições para o quartzo, calcita e muscovita o que representa que estes minerais foram precipitados durante o modelo. Albita e anortita como no experimento com água deionizada também apresentaram consumo ou dissolução total durante o experimento. K-feldspato e esmectita apresentaram comportamento semelhante à água deionizada, foram totalmente dissolvidos na condição campo e permaneceram durante as demais condições, porém com redução na concentração, o que significa uma dissolução parcial dos minerais.

As concentrações referentes à solução inicial dos componentes da solução salina apresentaram aumentos em todas as condições para sódio, cloro, magnésio, potássio, alumínio e ferro, com destaque para potássio, que teve sua concentração muito diferenciada, o que pode ser resultado da diminuição da concentração de K-feldspato na composição mineralógica. Ocorreram diminuições nas concentrações de cálcio nas duas condições subseqüentes, o que pode ser relacionado ao aumento da calcita na composição mineralógica para esta amostra. O sulfato diminuiu sua composição, mas leva-se em consideração que somente enxofre (S^{-2}) foi analisado e no início tinha-se sulfato (SO_4^{-2}), o que reduz muito sua massa molar.

Tabela 5.11: Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com solução salina.

	Input	Output		
		CAMPO T: 50°C e P=65 bar	INTER T: 150°C e P=100 bar	SUPER T: 150°C e P=150 bar
pH	6,05	5,20	5,45	5,37
Composição mineralógica	Quartzo: 0,04658mol	0,05516 mol	0,05261 mol	0,05375 mol
	K-feldspato: 0,003373 mol	0	0,000638 mol	0,0000698 mol
	Albita: 0,000299 mol	0	0	0
	Anortita: 0,0001268 mol	0	0	0
	Esmectita: 0,0004963 mol	0	0,000496 mol	0,000495 mol
	Calcita: 0,007282 mol	0,007378 mol	0,00755 mol	0,007553 mol
	Muscovita: 0,000075 mol	0,001590 mol	0,001171 mol	0,001361 mol
Composição Solução Salina	Sódio - Na ⁺ 3149 ppm	3590 ppm	3500ppm	3500 ppm
	Cloreto - Cl ⁻ 7210 ppm	7228 ppm	7221 ppm	7225 ppm
	Magnésio - Mg ⁺² 427 ppm	972 ppm	428 ppm	428 ppm
	Cálcio - Ca ⁺² 333 ppm	414 ppm	39,8 ppm	44,2 ppm
	Potássio - K ⁺ 174 ppm	5272,8 ppm	3375 ppm	4118 ppm
	Sulfato - SO ₄ ⁻² 895 ppm	299 ppm (S)	299 ppm (S)	299 ppm (S)
	Carbonato - HCO ₃ ⁻ 79 ppm	-----	-----	-----
	Alumínio - Al ⁺³ 0 ppm	0,00026 mol	0,000486 ppm	0,0042 ppm
	Ferro - Fe ^{+2/+3} 0 ppm	625 ppm	0,248 ppm	1,106 ppm

A tabela 5.12 apresenta os minerais com índices de saturação positivo, apresentando resultados semelhantes aos analisados na tabela anterior. Uma das diferenças, além dos valores mais baixos para quase todos os minerais pertencentes à tabela, é a possível formação do mineral talco que não havia sido observada anteriormente.

Tabela 5.12: Minerais com índices de saturação positivos para simulação com solução salina.

Mineral	Índice de saturação (SI)		
	CAMPO	INTER	SUPER
Andradita	x	6,36	6,97
Cronstedtita	12,66	11,79	13,72
Dawsonita	0,31	x	x
Dolomita	1,90	2,64	2,61
Epídoto	x	1,66	1,87
Hidróxido de ferro III (FeOH ₃)	3,70	3,73	4,29
Ferrita (Ca)	6,2	9,47	10,43
Ferrita (Mg)	7,49	11,85	12,77
Goetita	8,52	7,63	8,19
Hematita	18,14	17,02	18,15
Huntita	x	3,69	3,59
Jarosita (Na)	7,33	x	x
Jarosita	13,75	10,89	12,94
Magnesita	0,41	1,55	1,52
Magnetita	15,32	14,88	16,42
Nontronita (Ca)	18,67	17,03	18,13
Nontronita (H)	18,26	16,44	17,57
Nontronita (K)	18,86	16,94	18,07
Nontronita (Mg)	18,85	17,39	18,49
Nontronita (Na)	18,64	16,91	18,01
Saponita (Ca)	x	1,21	0,55
Saponita (H)	x	0,62	x
Saponita (K)	x	1,12	0,49
Saponita (Mg)	x	1,57	0,90
Saponita (Na)	x	1,09	0,43
Siderita	0,83	x	x
Talco	x	0,97	0,33

x: não foi possível observar precipitação, SI negativo.

5.2.2. Amostra SE 30_08

A amostra intitulada SE 30_08 tem sua composição mineralógica apresentada na tabela 5.13. Interessante perceber que essa amostra possui uma grande quantidade de quartzo (mais do que 50%) e o volume dos poros é bastante reduzido. Podemos observar melhor conforme a figura 5.26 os poros da rocha e a granulometria da mesma. Na amostra anterior a granulometria era de média a grossa, nesta é possível perceber que a granulometria diminuiu, estando de média a fina.

Tabela 5.13: Composição mineralógica da amostra SE 30_08.

	Componentes	Percentual
Componentes detriticos	Quartzo (frag. Chert 1,65 %; monocristalino 59,97%; policristalino 4%)	65,62%
	K-feldspato (microclínico 5%; ortoclásio 10,64 %)	15,64%
	Plagioclásio	0,66%
Componentes diagenéticos	Calcita	1,65%
	Siderita	0,33%
	Hematita	2,66%
	Esmectita	5,65%
	Macroporo intergranular	7,65%

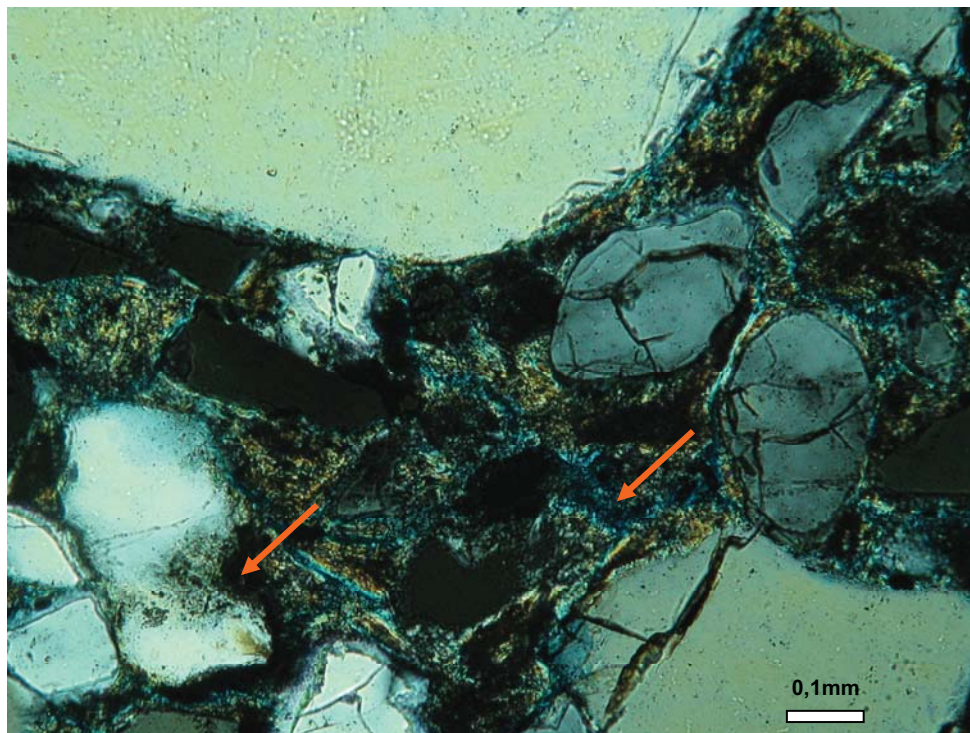


Figura 5.26: Argilominerais mecanicamente infiltrados (esmectita e/ou illita/esmectita, setas) abundantes na amostra SE-30-08 vistos em luz polarizada.

Ainda, através da análise petrográfica é possível perceber a dissolução de K-feldspato (Fig. 5.27) o que é evidenciado também nas análises do MEV (Fig. 5.28).

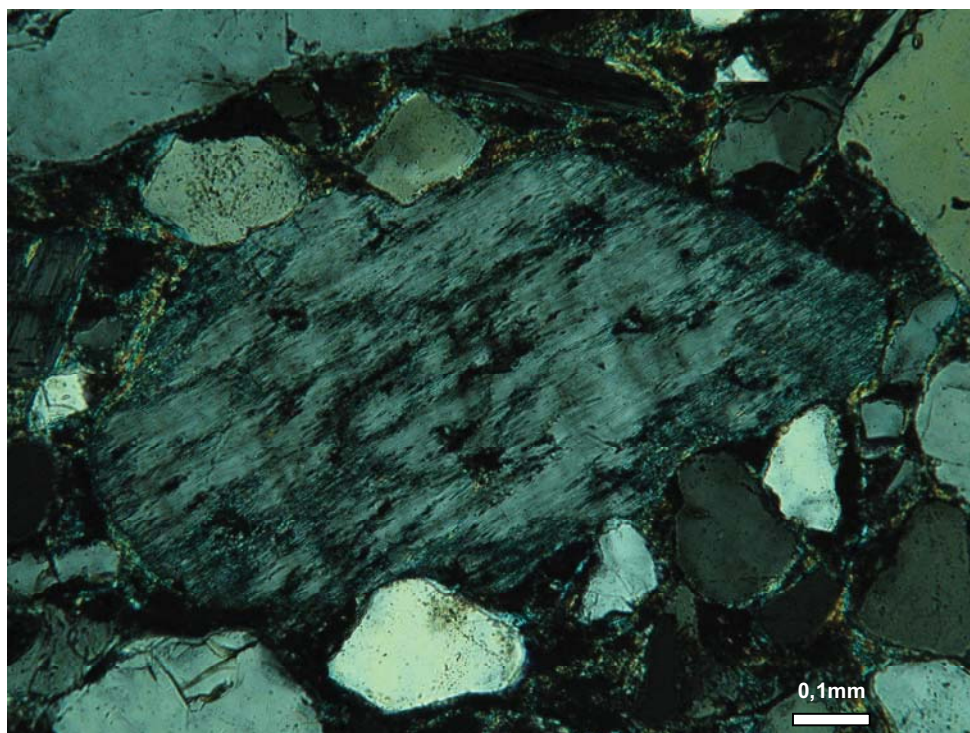


Figura 5.27: Feição de dissolução parcial de K-feldspato (microclínio) na amostra SE-30-08.

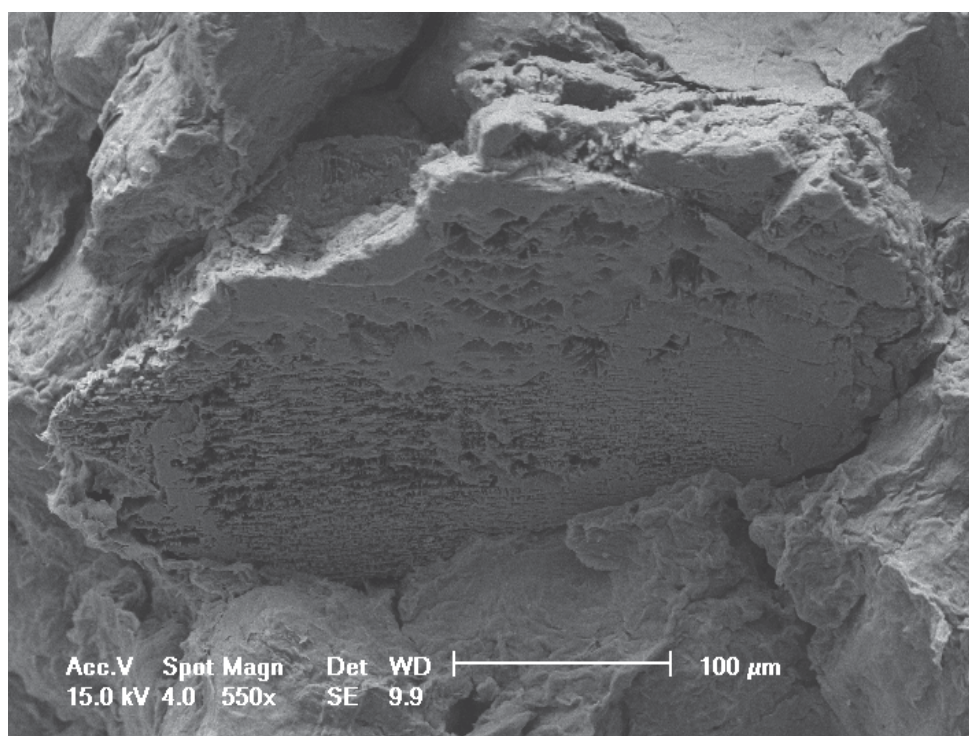


Figura 5.28: Imagem no MEV com 550x de aumento utilizando detector SE mostrando um grão de K-feldspato parcialmente dissolvido nas amostras do poço B.

Os dados sobre a modelagem de equilíbrio para as condições com água deionizada estão demonstrados na tabela 5.14. A composição mineralógica inicial

foi calculada da mesma forma que no item 5.1.5, desta maneira podemos observar um comportamento diferente em relação aos dados da amostra anterior, porque somente as concentrações de quartzo tiveram um aumento discreto, permanecendo praticamente constante; a anortita aumentou sua concentração, mas pelo valor ínfimo pode inclusive ser desconsiderado. Hematita e siderita também apresentaram valores muito pequenos para todas as condições. Esmectita e calcita tiveram suas concentrações diminuídas em todas as condições, significando que, para a esmectita, na condição campo, ela foi totalmente dissolvida e nas demais parcialmente dissolvida. E para a calcita a concentração diminuiu muito durante a simulação, significando que foi parcialmente dissolvida.

Tabela 5.14: Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com água deionizada.

	Input	Output		
		CAMPO T: 50°C e P=65 bar	INTER T: 150°C e P=100 bar	SUPER T: 150°C e P=150 bar
pH	6,64	4,96	4,78	4,68
Composição mineralógica	Quartzo: 0,05600 mol	0,05724 mol	0,05606 mol	0,05609 mol
	K-feldspato: 0,0030 mol	0,003073 mol	0,00299 mol	0,00300 mol
	Albita: 0,0000195 mol	0	0	0
	Anortita: 0,0000083 mol	0	0,0000326 mol	0,0000406 mol
	Esmectita: 0,0003712 mol	0	0,000347 mol	0,0003323 mol
	Calcita: 0,001023 mol	0,0006325 mol	0,000887 mol	0,000862 mol
	Siderita: 0,0002408 mol	0,0003141 mol	0,000246 mol	0,000250 mol
	Hematita: 0,0003788 mol	0,0004085 mol	0,0003807 mol	0,0003819 mol
Composição H2O DEIONIZADA	Sódio - Na ⁺ 0,082 ppm	86,6 ppm	26,6 ppm	29,2 ppm
	Cloreto - Cl ⁻ 0,064 ppm	0,064 ppm	0,064 ppm	0,064 ppm
	Magnésio - Mg ⁺² 0,012 ppm	406 ppm	26,4 ppm	45,5 ppm
	Cálcio - Ca ⁺² 1,02 ppm	814 ppm	224 ppm	260 ppm
	Potássio - K ⁺ 0 ppm	1,54 ppm	10,67 ppm	11,15 ppm
	Alumínio - Al ⁺³ 0 ppm	576 ppm	1,711 ppm	1,96 ppm
	Ferro - Fe ^{+2/+3} 0 ppm	96 ppm	4,130 ppm	5,11 ppm

As concentrações de íons dissolvidos na água deionizada tiveram um aumento para todas as condições, com exceção do cloro que manteve-se constante durante as simulações.

O pH final apresentou diminuição bem mais acentuada do que se comparado à outra amostra, o que pode ser causa da dissolução dos minerais na solução.

Conforme a tabela 5.15, é possível afirmar que a fase mineral com maior probabilidade de ser precipitada para estas simulações em todas as condições é a muscovita $[KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2]$. E o mineral com menor índice de saturação, para todas as condições é a nontronita de sódio.

Tabela 5.15: Minerais com índices de saturação positivos para simulação com água deionizada.

Mineral	Índice de saturação (SI)		
	CAMPO	INTER	SUPER
Amesita	x	2,45	2,68
Andalusita	2,99	2,55	2,73
Beidelita (Ca)	7,3	5,48	5,65
Beidelita (H)	6,88	4,88	5,08
Beidelita (K)	6,3	4,4	4,57
Beidelita (Mg)	7,37	5,54	5,74
Beidelita (Na)	6,68	4,49	4,67
Boemita	3,61	2,58	2,66
Cianita	3,2	2,6	2,77
Clinoptilolita (Ca)	2,79	3,93	3,89
Coríndon	4,55	4,99	5,17
Caulinita	7,4	4,86	5,03
Dawsonita	2,51	x	x
Diaspore	3,97	2,82	2,9
Dolomita	1,24	0,83	0,97
Escolecita	3,14	3,07	3,06
Gibsita	3,28	2,06	2,14
Hercinita	0,65	2,15	2,15
Ilita	5,19	3,85	3,99
Laumontita	1,5	1,85	1,84
Lawsonita	0,91	1,15	1,14

continua

Margarita	5,13	5,34	5,51
Mesolita	3,92	2,63	2,64
Montmor (Ca)	4,52	3,76	3,87
Montmor (K)	3,59	2,77	2,87
Montmor (Mg)	4,65	3,87	4,00
Montmor (Na)	3,96	2,82	2,93
Muscovita	8,39	6,02	6,19
Nontronita (Ca)	1,85	1,01	1,00
Nontronita (H)	1,44	0,42	0,45
Nontronita (K)	0,85	x	x
Nontronita (Mg)	1,92	1,07	1,09
Nontronita (Na)	1,23	0,02	0,02
Paragonita	6,86	4,26	4,46
Pirofilita	6,01	4,19	4,36
Silimanita	2,67	2,35	2,53
Stilbita	4,89	3,72	3,69
Wairakita	x	0,37	0,36

x: não foi possível observar precipitação, SI negativo.

Para a solução salina temos fases minerais que precipitariam como albita, siderita e hematita, mas todas apresentando variações bem pequenas. As fases minerais que teriam sua concentração diminuída seriam o quartzo, a esmectita e a calcita, e a anortita teria sua concentração final igual a zero, sendo totalmente consumida durante a simulação.

Tabela 5.16: Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com solução salina.

	Input	Output		
		CAMPO T: 50°C e P=65 bar	INTER T: 150°C e P=100 bar	SUPER T: 150°C e P=150 bar
pH	6,05	4,87	4,71	4,63
Composição mineralógica	Quartzo: 0,05600 mol	0,05597 mol	0,05593 mol	0,05593 mol
	K-feldspato: 0,0030 mol	0,003158 mol	0,003041 mol	0,003068 mol
	Albita: 0,0000195 mol	0,0003406 mol	0,0000669 mol	0,000195 mol
	Anortita: 0,0000083 mol	0	0	0

continua

	Esmectita:0,0003712 mol	0	0,0003138 mol	0,0001891 mol
	Calcita:0,001023 mol	0,000392 mol	0,000880 mol	0,000877 mol
	Siderita: 0,0002408 mol	0,000298 mol	0,0002545 mol	0,0002903 mol
	Hematita: 0,0003788 mol	0,0004085 mol	0,000383 mol	0,000393 mol
Composição Solução Salina	Sódio - Na ⁺ 3149 ppm	2850 ppm	2981 ppm	3105 ppm
	Cloreto - Cl ⁻ 7210 ppm	7214 ppm	7510 ppm	7510 ppm
	Magnésio - Mg ⁺² 427 ppm	833 ppm	490 ppm	626 ppm
	Cálcio - Ca ⁺² 333 ppm	1626 ppm	643 ppm	642 ppm
	Potássio - K ⁺ 174 ppm	10,62 ppm	112 ppm	116,6 ppm
	Sulfato - SO ₄ ⁻² 895 ppm	298 ppm (S)	298 ppm (S)	298 ppm (S)
	Carbonato - HCO ₃ ⁻ 79 ppm	-----	-----	-----
	Alumínio - Al ⁺³ 0 ppm	2,26 ppm	0,2443 ppm	0,3245 ppm
	Ferro - Fe ^{+2/+3} 0 ppm	138,4 ppm	8,34 ppm	9,18 ppm

A solução salina apresentou aumento nas concentrações de cloro, magnésio, cálcio, alumínio e ferro. E diminuição nas concentrações de sulfato (final somente sulfeto - S⁻²), potássio e sódio. Os resultados das soluções salinas finais são reflexos da dissolução e da precipitação dos minerais das rochas, como já foi devidamente explicado antes, neste caso pode ser observado com clareza se o exemplo do cálcio for considerado. O cálcio apresentou maior variação de concentração na solução e se percebermos o valor de calcita (principal fonte de Ca) durante a simulação do experimento comprovaremos a sua dissolução, pois sua concentração molar foi diminuída ao final desta.

Na tabela 5.17 podemos observar as possíveis fases minerais a serem formadas.

Tabela 5.17: Minerais com índices de saturação positivos para simulação com solução salina.

Mineral	Índice de saturação (SI)		
	CAMPO	INTER	SUPER
Alunita	6,05	0,34	0,65
Amesita	x	1,76	2,00
Andalusita	1,62	0,9	1,10
Beidelita (Ca)	5,7	3,55	3,75

continua

Beidelita (H)	5,29	2,96	3,18
Beidelita (K)	4,93	2,74	2,94
Beidelita (Mg)	5,77	3,73	3,95
Beidelita (Na)	5,54	3,18	3,37
Boemita	2,93	1,75	1,85
Cianita	1,84	0,95	1,14
Clinoptilolita (Ca)	0,42	1,06	1,05
Coríndon	3,19	3,34	3,54
Caulinita	6,03	3,21	3,40
Dawsonita	3,19	x	x
Diaspore	3,29	1,99	2,09
Dolomita	1,24	1,48	1,62
Escolécita	1,77	1,42	1,43
Gibsita	2,59	1,23	1,32
Hercinita	x	0,52	0,5
Huntita	x	0,2	0,63
Ilita	4,03	2,61	2,76
Laumontita	0,13	0,19	0,20
Lawsonita	x	x	x
Magnesita	x	0,39	0,53
Margarita	2,4	2,04	2,25
Mesolita	3,48	2,24	2,25
Montmor (Ca)	3,37	2,60	2,72
Montmor (K)	2,67	1,88	1,99
Montmor (Mg)	3,51	2,81	2,96
Montmor (Na)	3,27	2,27	2,39
Muscovita	7,02	4,37	4,56
Nontronita (Ca)	1,62	0,73	0,73
Nontronita (H)	1,21	0,15	0,17
Nontronita (K)	0,85	x	x
Nontronita (Mg)	1,69	0,91	0,93
Nontronita (Na)	1,45	0,36	0,35
Paragonita	6,18	3,65	3,84
Pirofillita	4,65	2,54	2,73
Silimanita	2,67	0,7	0,9
Stilbita	3,58	2,16	2,15

x: não foi possível observar precipitação, SI negativo.

A fase mineral com maior índice de saturação para todas as condições é a muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) e a fase mineral com menor índice também observado em todas as condições é a laumontita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$).

5.2.3. Amostra SE_31_08

A amostra seguinte a ser analisada é a amostra SE 31_08, que tem sua composição mineralógica mostrada na tabela 5.18, na qual é possível observar que o percentual de quartzo diminuiu, se compararmos à amostra anterior, e a porosidade da rocha diminuiu consideravelmente. Em contrapartida o volume de calcita aumentou consideravelmente.

Tabela 5.18: Composição mineralógica da amostra SE 31_08.

	Componentes	Percentual
Componentes detríticos	Quartzo (silcrete 0,33 %; monocristalino 52,33%; policristalino 3,32%)	55,98%
	K-feldspato (microclínico 5%; ortoclásio 10,64 %)	16,33%
	Muscovita	0,33%
Componentes diagenéticos	Calcita (poiquilotópica)	18,32%
	Caulinita	0,33%
	Hematita	0,66%
	Esmectita	2,32%
	Macroporo intergranular	5,33%

Na figura 5.29 é possível observar que ao redor dos grãos há a formação de uma fase mineral cor marromem luz natural, sendo constituída por calcita sendo

esta resultado da cimentação carbonática preenchendo os grãos da rocha. Na figura 5.30 é possível ver em detalhe a textura da calcita, sendo esta poiquilotópica e ocupando o lugar dos poros da rocha, fato este que diminui a porosidade e obviamente aumenta volume de calcita, como observado na tabela acima.

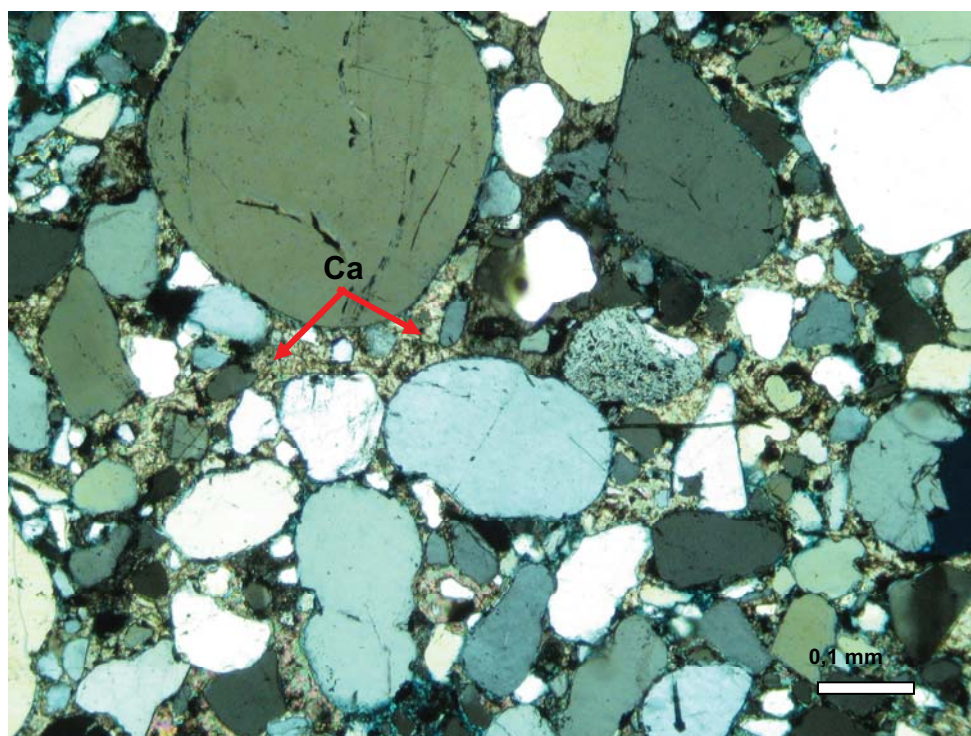


Figura 5.29: Visão geral da amostra SE-08-31 em luz polarizada mostrando a composição detrítica dominante (Qtz: quartzo; Kf: feldspato potássico). Notar a total cimentação carbonática (calcita, Ca) obliterando completamente os poros da amostra.

Ainda é possível perceber a forma dos grãos na figura 5.29, bem arredondados, grão marrom mais em cima a esquerda e outros grãos que podem ir de arredondados a subangulares.

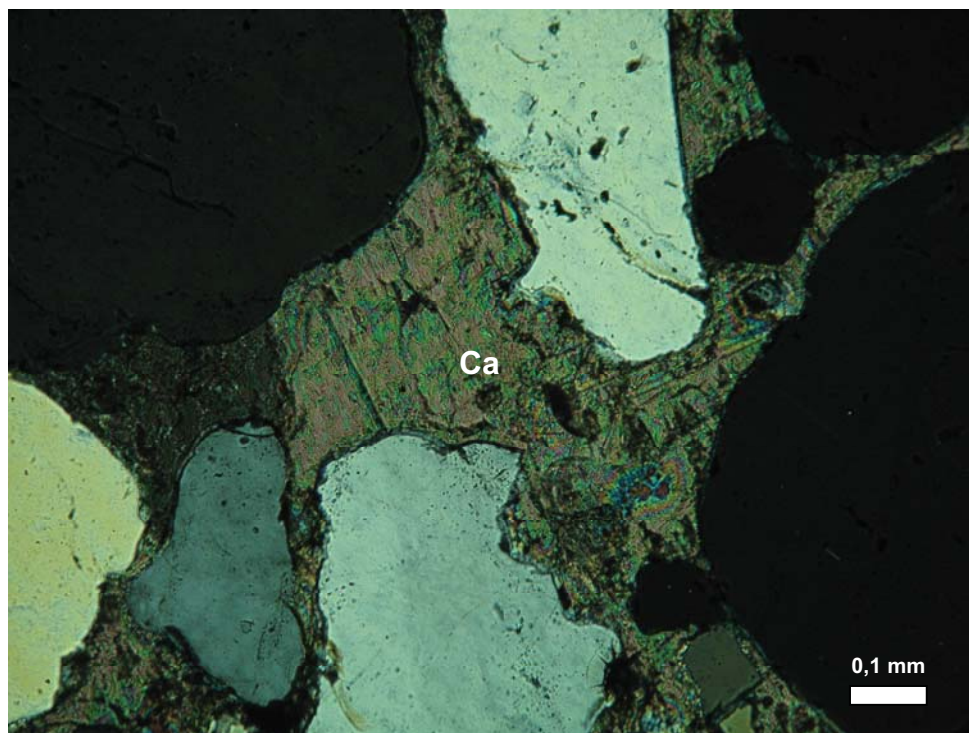


Figura 5.30: Micrografia da amostra SE-08-31 onde se observa a cimentação carbonática intergranular (calcita poiquilotópica, Ca).

A análise no MEV não foi efetiva para esta amostra, não sendo possível observar quase nada, devido a presença de calcita poiquilotópica, diminuindo assim a porosidade.

Os dados contidos na tabela 5.19 mostram os resultados da simulação numérica realizada para esta amostra.

Tabela 5.19: Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com água deionizada.

	Input	Output		
		CAMPO T: 50°C e P=65 bar	INTER T: 150°C e P=100 bar	SUPER T: 150°C e P=150 bar
pH	6,64	5,17	5,49	5,4
Composição mineralógica	Quartzo: 0,04958 mol	0,05613 mol	0,05393 mol	0,05495 mol
	K-feldspato: 0,003102 mol	0	0,001083 mol	0,0005745 mol
	Esmectita: 0,0001422 mol	0	0	0
	Calcita: 0,009518 mol	0,009336 mol	0,009509 mol	0,009506 mol
	Muscovita: 0,0000472 mol	0,001185 mol	0,0008245 mol	0,0009939 mol
	Hematita: 0,0006134 mol	0,0006248 mol	0,0006448 mol	0,0006444 mol
	Caulinita: 0,0000675 mol	0	0	0
Composição H2O DEIONIZADA	Sódio - Na ⁺ 0,082 ppm	24,65 ppm	24,63 ppm	24,65 ppm
	Cloreto - Cl ⁻ 0,064 ppm	0,064 ppm	0,064 ppm	0,064 ppm
	Magnésio - Mg ⁺² 0,012 ppm	156 ppm	156 ppm	156 ppm
	Cálcio - Ca ⁺² 1,02 ppm	370,6 ppm	24,95 ppm	29,95 ppm
	Potássio - K ⁺ 0 ppm	3895 ppm	2480 ppm	3142,6 ppm
	Alumínio - Al ⁺³ 0 ppm	0,000228 ppm	0,00448 ppm	0,0038 ppm
	Ferro - Fe ^{+2/+3} 0 ppm	115 ppm	3,2 ppm	5,64 ppm

É possível observar que para as simulações com água deionizada, os minerais que apresentaram aumento na sua concentração, indicando uma possível precipitação são: quartzo, muscovita e pequenas variações para a hematita. Esmectita e caulinita foram totalmente consumidas durante a simulação do experimento. O K-feldspato foi totalmente dissolvido na condição campo e parcialmente nas outras condições.

Todos os componentes da água deionizada apresentaram aumento na sua concentração, com exceção do cloro que se manteve constante durante toda a simulação, para todas as condições, o que significa que não houve interação entre ele e nenhuma outra substância.

O pH apresentou diminuição, para todas as condições, como observado em todas as amostras.

Os resultados dos índices de saturação, conforme tabela 5.20, foram baixos para todos os componentes, demonstrando maior dificuldade para formação de fases minerais. O maior índice para todas as condições foi o da dolomita e os menores índices são os da nontronita (Mg) e os da siderita.

Tabela 5.20: Minerais com índices de saturação positivos para simulação com água deionizada.

Mineral	Índice de saturação (SI)		
	CAMPO	INTER	SUPER
Celadonita	x	0,19	x
Dolomita	1,16	2,56	2,48
Huntita	x	3,43	3,19
Magnesita	x	1,46	1,38
Nontronita (Ca)	0,53	0,01	x
Nontronita (H)	0,11	x	x
Nontronita (K)	0,72	x	x
Nontronita (Mg)	0,58	0,36	0,32
Nontronita (Na)	x	x	x
Saponita (Ca)	x	0,95	0,15
Saponita (H)	x	0,36	x
Saponita (K)	x	0,87	0,10
Saponita (Mg)	x	1,30	0,48
Saponita (Na)	x	0,17	x
Siderita	0,29	0,62	0,77
Talco	x	0,71	x

x: não foi possível observar precipitação, SI negativo.

Os dados relativos à simulação numérica de equilíbrio com solução salina (tabela 5.21) apresentaram resultados semelhantes em relação aos resultados com água deionizada. Quartzo, muscovita, hematita e calcita para condição intermediária e supercrítica mostraram aumento na concentração. Para a condição campo a calcita apresentou diminuição. Esmectita, K-feldspato e caulinita foram totalmente consumidos ou dissolvidos durante a simulação.

Os resultados referentes à composição final da solução salina mostram resultados congruentes com os apresentados no parágrafo acima. Por exemplo, sódio, cloro, magnésio, potássio, alumínio e ferro aumentaram sua concentração em todas as condições. Mas o cálcio aumentou de concentração na condição campo e diminuiu nas outras duas, o que está de acordo com o que aconteceu com o mineral calcita, demonstrando que foi dissolvida na condição campo e precipitada nas demais condições.

O pH também apresentou diminuição em todas as condições.

Tabela 5.21: Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com solução salina.

	Input	Output		
		CAMPO T: 50°C e P=65 bar	INTER T: 150°C e P=100 bar	SUPER T: 150°C e P=150 bar
pH	6,05	5,09	5,43	5,34
Composição mineralógica	Quartzo: 0,04958 mol	0,05613 mol	0,05516 mol	0,05610 mol
	K-feldspato: 0,003102 mol	0	0,0004716 mol	0
	Esmectita: 0,0001422 mol	0	0	0
	Calcita: 0,009518 mol	0,009366 mol	0,009667 mol	0,009663 mol
	Muscovita: 0,0000472 mol	0,001185 mol	0,001028 mol	0,001185 mol
	Hematita: 0,0006134 mol	0,0006248 mol	0,0006446 mol	0,0006440 mol
	Caulinita: 0,0000675 mol	0	0	0
Composição Solução Salina	Sódio - Na ⁺ 3149 ppm	3181 ppm	3180 ppm	3181 ppm
	Cloreto - Cl ⁻ 7210 ppm	7225 ppm	7221 ppm	7221 ppm
	Magnésio - Mg ⁺² 427 ppm	583,4 ppm	580 ppm	583,4 ppm
	Cálcio - Ca ⁺² 333 ppm	643 ppm	41,04 ppm	47,5 ppm
	Potássio - K ⁺ 174 ppm	4067 ppm	3450 ppm	4064 ppm
	Sulfato - SO ₄ ⁻² 895 ppm	298 ppm (S)	298 ppm (S)	298 ppm (S)
	Carbonato - HCO ₃ ⁻ 79 ppm	-----	-----	-----
	Alumínio - Al ⁺³ 0 ppm	0,000423 ppm	0,00474 ppm	0,004119 ppm
	Ferro - Fe ^{+2/+3} 0 ppm	115 ppm	4,42 ppm	7,68 ppm

Na tabela 5.22, observa-se a possível formação das fases minerais. Apresentando resultados muito baixos para todos os minerais, os índices mais baixos, ou seja, de menor probabilidade de formação mineral são os da siderita.

Tabela 5.22: Minerais com índices de saturação positivos para simulação com solução salina.

Mineral	Índice de saturação (SI)		
	CAMPO	INTER	SUPER
Antigorita	x	1,66	x
Celadonita	x	0,42	0,17
Dawsonita	0,19	x	x
Dolomita	1,48	2,79	2,73
Flogopita	x	1,16	0,44
Huntita	x	4,14	3,96
Magnesita	x	1,70	1,64
Nontronita (Ca)	0,54	0,01	x
Nontronita (H)	0,12	x	x
Nontronita (K)	0,69	x	x
Nontronita (Mg)	0,65	0,4	0,36
Nontronita (Na)	0,46	x	x
Pirita	x	0,07	0,11
Saponita (Ca)	x	1,66	0,93
Saponita (H)	x	1,06	0,36
Saponita (K)	x	1,57	0,86
Saponita (Mg)	x	2,04	1,30
Saponita (Na)	x	1,52	0,79
Siderita	0,17	0,62	0,77
Talco	x	1,41	0,71

x: não foi possível observar precipitação, SI negativo.

5.2.4. Amostra SE 34_08

A amostra SE 34_08 é a última a ser analisada do poço durante a injeção. Através da tabela 5.23, é possível observar a composição mineralógica da rocha.

Tabela 5.23: Composição mineralógica da amostra SE 34_08.

	Componentes	Percentual
Componentes detríticos	Quartzo (frag.Chert 1,66 %; monocristalino 52,00%; policristalino 7,00%)	61,99%
	K-feldspato (microclínico 4,66%; ortoclásio 5,00 %)	9,66%
	Plagioclásio	1,00%
	Muscovita	0,66%
Componentes diagenéticos	Calcita (poiquilotópica)	3,33%
	Hematita	1,00%
	Esmectita	7,33%
	Macroporo intergranular	14,98%

É possível observar que em relação à outra amostra a porosidade aumentou consideravelmente e a quantidade de quartzo também. Na figura 5.31 é possível perceber que a granulometria dos grãos diminuiu se também comparado com a amostra anterior.

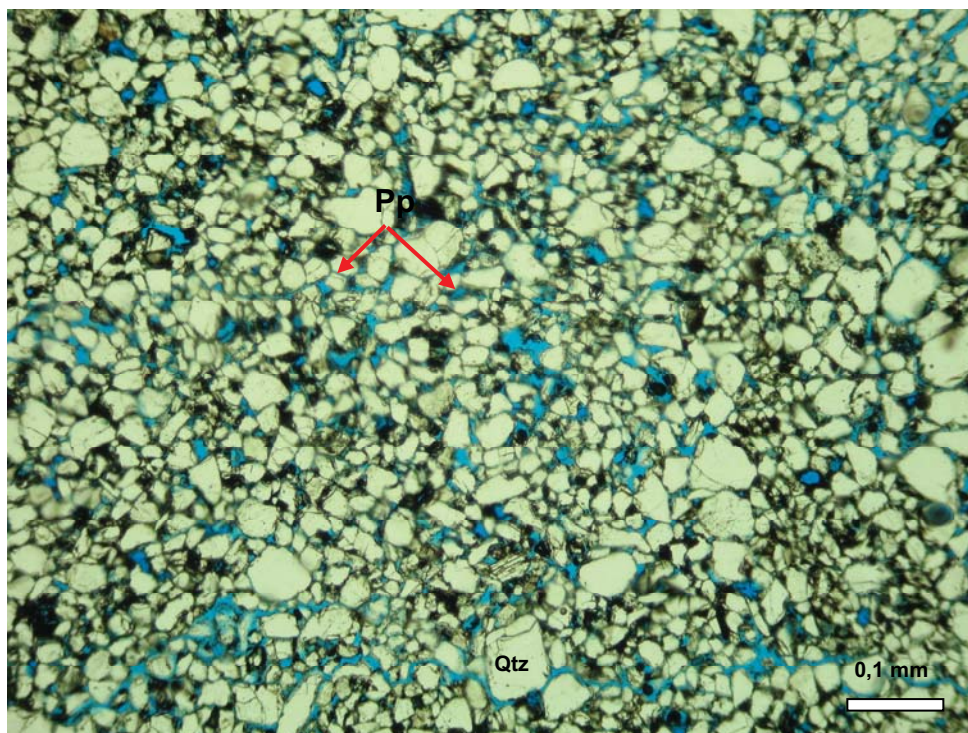


Figura 5.31: Visão geral da amostra SE-08-34 em luz natural mostrando a composição detritica composta predominantemente por quartzo monocristalino (Qtz). Observar a granulometria mais fina em relação às anteriores e a porosidade primária intergranular (Pp).

A análise do MEV mostrou K-feldspato dissolvidos, o que não foi observado na petrografia ótica.

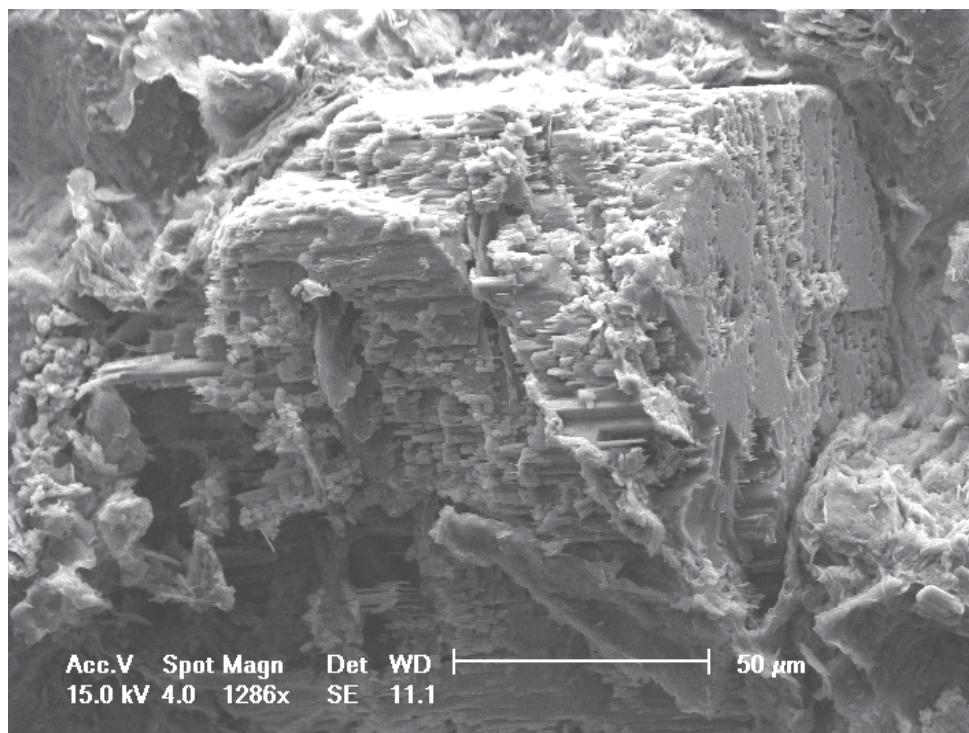


Figura 5.32: Imagem no MEV com 1286x de aumento utilizando como detector SE mostrando a dissolução de K-feldspato

Os dados de modelagem geoquímica podem ser observados na tabela 5.24. Para essa amostra tivemos precipitação de quartzo, muscovita, hematita e de calcita nas condições intermediária e supercrítica. O K-feldspato apresentou dissolução total nas condições campo e supercrítica e parcial na condição intermediária. Os demais elementos foram totalmente dissolvidos durante a simulação do experimento.

Tabela 5.24: Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com água deionizada.

	Input	Output		
		CAMPO T: 50°C e P=65 bar	INTER T: 150°C e P=100 bar	SUPER T: 150°C e P=150 bar
pH	6,64	5,16	5,59	5,43
Composição mineralógica	Quartzo: 0,06044 mol	0,06598 mol	0,06566 mol	0,06594 mol
	K-feldspato: 0,001987 mol	0	0,0001404 mol	0
	Albita: 0,0001578 mol	0	0	0
	Anortita: 0,0000129 mol	0	0	0
	Esmectita: 0,00005015 mol	0	0	0
	Calcita: 0,002016 mol	0,001849 mol	0,002030 mol	0,002026 mol
	Hematita: 0,0007421 mol	0,0007822 mol	0,0008544 mol	0,0008539 mol
	Muscovita: 0,0001043 mol	0,001037 mol	0,000990 mol	0,001037 mol
Composição H2O DEIONIZADA	Sódio - Na ⁺ 0,082 ppm	268,4 ppm	268,4 ppm	268,4 ppm
	Cloreto - Cl ⁻ 0,064 ppm	0,064 ppm	0,064 ppm	0,064 ppm
	Magnésio - Mg ⁺² 0,012 ppm	549,4 ppm	548 ppm	548 ppm
	Cálcio - Ca ⁺² 1,02 ppm	381,2 ppm	19,7 ppm	27,8 ppm
	Potássio - K ⁺ 0 ppm	2256 ppm	2072 ppm	2255 ppm
	Alumínio - Al ⁺³ 0 ppm	0,00028 ppm	0,0054 ppm	0,0045 ppm
	Ferro - Fe ^{+2/+3} 0 ppm	407 ppm	2,87 ppm	5,81 ppm

Os dados relativos à composição final da água deionizada mostraram aumentos significativos de todos os componentes, com exceção do cloro que permaneceu constante.

O pH diminuiu durante a simulação do equilíbrio para todas as condições propostas. O volume final da solução manteve-se praticamente constante. O volume final de CO₂ aumentou na primeira condição e diminuiu nas demais, fato este que foi observado em todas as simulações.

Na tabela 5.25 é possível perceber a formação mais provável de dolomita, sendo esta a fase mineral com maior índice de saturação, seguida da siderita.

Mesmo que os valores expressos na tabela sejam muito baixos é provável que alguns minerais dissolvidos precipitem nas fases minerais descritas pela tabela.

Tabela 5.25: Minerais com índices de saturação positivos para simulação com água deionizada.

Mineral	Índice de saturação (SI)		
	CAMPO	INTER	SUPER
Antigorita	x	21,68	5,91
Celadonita	x	0,84	0,43
Crisotila	x	0,73	x
Clinocloro	x	2,11	0,55
Flogopita	x	2,41	1,35
Dolomita	1,7	3,21	3,06
Huntita	x	5,38	4,93
Hidromagnesita	x	1,17	0,23
Magnesita	0,21	2,11	1,96
Nontronita (Ca)	0,55	0,01	x
Nontronita (H)	0,14	x	x
Nontronita (K)	0,66	x	x
Nontronita (Mg)	0,70	0,47	0,43
Nontronita (Na)	0,16	x	x
Saponita (Ca)	x	2,91	1,91
Saponita (H)	x	2,31	1,34
Saponita (K)	x	2,82	1,81
Saponita (Mg)	x	3,36	2,33
Saponita (Na)	x	2,49	1,47
Sideria	0,84	0,66	0,81
Talco	x	2,66	1,68

x: não foi possível observar precipitação, SI negativo.

Para a solução salina foi possível observar a total dissolução de K-feldspato, albita, anortita e esmectita e dissolução parcial da calcita para a condição campo. Quartzo, hematita, muscovita e calcita para as condições intermediária e supercrítica mostraram aumento de concentração molar, o que significa que, mesmo que pouco, pode ter precipitado.

Os dados da solução salina resultante mostraram aumento de sódio, cloro, magnésio, potássio, alumínio, ferro e cálcio para a condição campo. Nas outras duas condições, o cálcio diminuiu sua concentração, o que está de acordo com a concentração molar de calcita na rocha, pois na primeira condição a concentração molar diminuiu, e a concentração da solução aumentou, significando que foi dissolvida, e o contrário para as demais condições, nas quais a concentração da solução diminuiu e a concentração molar aumentou, representando que ocorreu precipitação.

O pH diminuiu para todas as condições, evidenciando a solubilização do CO₂ na solução.

Tabela 5.26: Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com solução salina.

	Input	Output		
		CAMPO T: 50°C e P=65 bar	INTER T: 150°C e P=100 bar	SUPER T: 150°C e P=150 bar
pH	6,05	5,24	5,42	5,35
Composição mineralógica	Quartzo: 0,06044 mol	0,06589 mol	0,06594 mol	0,06594 mol
	K-feldspato: 0,001987 mol	0	0	0
	Albita: 0,0001578 mol	0	0	0
	Anortita: 0,0000129 mol	0	0	0
	Esmectita: 0,00005015 mol	0	0	0
	Calcita: 0,002016 mol	0,001887 mol	0,002187 mol	0,002179 mol
	Hematita: 0,0007421 mol	0,0007822 mol	0,0008542	0,0008533 mol
	Muscovita: 0,0001043 mol	0,001037 mol	0,001037 mol	0,001037 mol
Composição Solução Salina	Sódio - Na ⁺ 3149 ppm	3428 ppm	3422 ppm	3422 ppm
	Cloro - Cl ⁻ 7210 ppm	7221 ppm	7217 ppm	7217 ppm
	Magnésio - Mg ⁺² 427 ppm	978 ppm	978 ppm	978 ppm
	Cálcio - Ca ⁺² 333 ppm	638 ppm	35,9 ppm	52,7 ppm
	Potássio - K ⁺ 174 ppm	2457 ppm	2428 ppm	2428 ppm
	Sulfato - SO ₄ ⁻² 895 ppm	298 ppm (S)	298 ppm (S)	298 ppm (S)
	Carbonato - HCO ₃ ⁻ 79 ppm	-----	-----	-----
	Alumínio - Al ⁺³ 0 ppm	0,0005 ppm	0,0055 ppm	0,0047 ppm
	Ferro - Fe ^{+2/+3} 0 ppm	407 ppm	4,4 ppm	9,2 ppm

Os índices de saturação positivos também apresentaram valores maiores para dolomita e siderita, se comparadas todas as condições juntas. Mas os índices de saturação para cada mineral podem ser identificados na tabela 5.27.

Tabela 5.27: Minerais com índices de saturação positivos para simulação com solução salina.

Mineral	Índice de saturação (SI)		
	CAMPO	INTER	SUPER
Antigorita	x	17,25	0,64
Celadonita	x	0,67	0,21
Clinocloro	x	1,72	0,11
Flogopita	x	2,06	0,91
Dawsonita	0,29	x	x
Dolomita	1,71	3,12	2,95
Huntita	x	5,11	4,61
Hidromagnesita	x	0,71	x
Magnesita	0,23	2,02	1,85
Pirita	x	0,16	0,47
Nontronita (Ca)	0,56	0,02	0,01
Nontronita (H)	0,15	x	x
Nontronita (K)	0,64	x	x
Nontronita (Mg)	0,71	0,47	0,43
Nontronita (Na)	0,49	x	x
Saponita (Ca)	x	2,64	1,60
Saponita (H)	x	2,05	1,03
Saponita (K)	x	2,52	1,45
Saponita (Mg)	x	3,08	2,01
Saponita (Na)	x	2,53	1,46
Sideria	0,72	0,66	0,81
Talco	x	2,39	1,35

x: não foi possível observar precipitação, SI negativo.

5.3. Amostras do poço C - pós-injeção

Os experimentos com as amostras pós-injeção foram realizados com três tipos de rochas. Todas as amostras de rochas foram provenientes do mesmo poço e do mesmo testemunho, porém de profundidades diferentes (entre 523 e 532

metros). Não foi possível realizar todos os experimentos com a mesma rocha por escassez de amostras. Os experimentos com água deionizada em todas as condições foram usadas amostras intituladas SE 02_08, porém nos experimentos com solução salina, na condição campo, foram utilizadas as amostras SE 04_08, na condição intermediária, a amostra SE 03_08 e, na condição supercrítica, uma amostra de cada (supercrítica 1: SE 03_08 e supercrítica 1B: SE 04_08).

5.3.1. Análise petrográfica

Na análise petrográfica tivemos o problema igual ao das amostras pré-injeção, ou seja, no momento da laminação, houve problemas na confecção das laminas delgadas devido a impregnação de óleo nas amostras, assim a referência para a petrografia, bem como para os estudos de modelagem geoquímica foi a amostra de rocha intitulada SE 01_08; sendo que esta também está localizada no mesmo poço que as utilizadas nos experimentos e é a base do testemunho.

Na tabela 5.28 é possível observar a composição mineralógica das amostras do poço pós-injeção.

Tabela 5.28: Composição mineralógica de amostras originais pós-injeção intitulada SE 01_08.

	Componentes	Percentual
	Quartzo (monocristalino 47,00% policristalino 0,33%)	47,33%
	K-feldspato (microclínico 3%; ortoclásio 16 %)	19%
Componentes detríticos	Plagioclásio	1,33%
	Muscovita	0,33%
	Biotita	0,33%
Componentes	Calcita microcristalina	1,99%

continua

diagenéticos	Esmectita	5,98%
	Macroporo intergranular	23,65%

A análise mostra uma grande quantidade de K-feldspato (aproximadamente 20%) e um volume considerável ocupado pelos poros (quase 25 %). Quase metade da composição mineralógica é quartzo (aproximadamente 48%). O restante, aproximadamente 10%, está dividido entre os minerais mostrados na tabela 5.28. É possível perceber que esta amostra do poço pós-injeção apresenta uma porosidade maior em relação à amostra do poço pré-injeção. Através da figura 5.33 é possível identificar em azul o volume ocupado pelos poros, sendo responsável pela alta porosidade do reservatório.

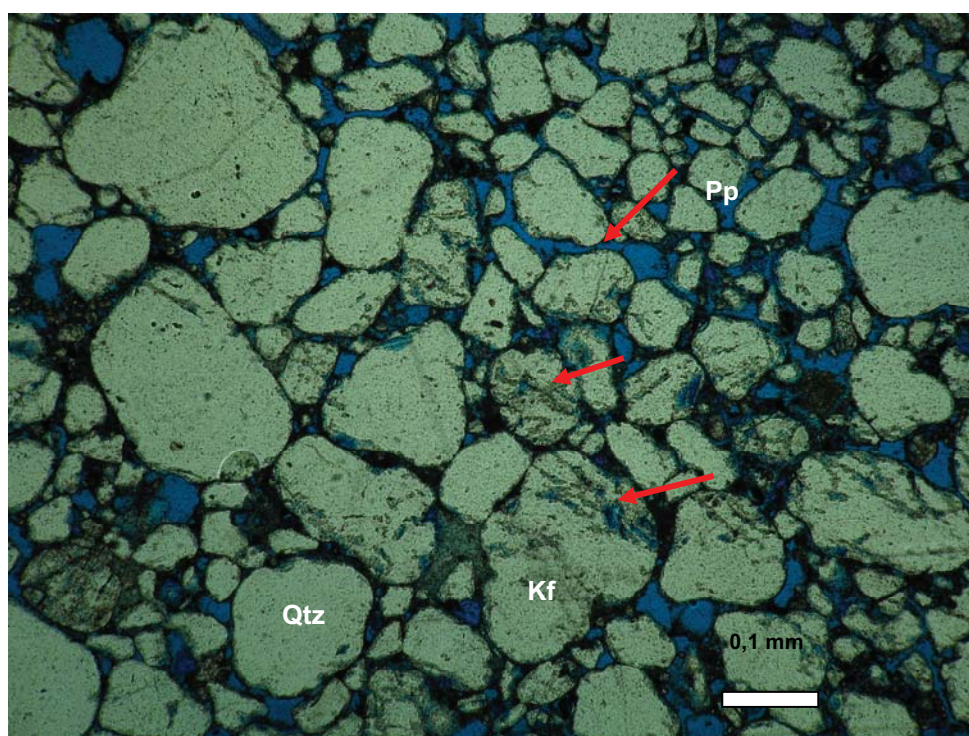


Figura 5.33: Micrografias óticas de lâminas petrográficas. (A) Visão geral em luz natural da amostra SE-08-01 mostrando a composição detrítica composta predominantemente por quartzo monocristalino (Qtz) e feldspato potássico (Kf). Porosidade primária intergranular comum (Pp). Observar a dissolução parcial dos grãos de feldspato (setas).

5.3.2. Análise Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as análises no MEV das amostras do poço C, não foi necessário o pré-tratamento para a limpeza das rochas, como descrito no item 5.1.2, pois estas amostras não apresentavam impregnação de óleo. Isto pode estar relacionado com o fato de a PETROBRAS já realizar injeções nesse poço para EOR, assim, grande parte do petróleo que estava antes da injeção preso nos poros da rocha, pode ter sido retirado com a passagem do fluido. Quanto ao aspecto visual das mesmas, enquanto as amostras do poço A apresentavam aspecto visual acinzentado a preto, cheiro característico de óleo, as amostras do poço pós-injeção apresentavam aspecto visual bege escuro a cinza claro, sem cheiro característico e baixíssima resistência ao esfarelamento, sendo difícil de manuseá-las. A figura 5.34 mostra esta diferença, na comparação entre as amostras dos dois poços.

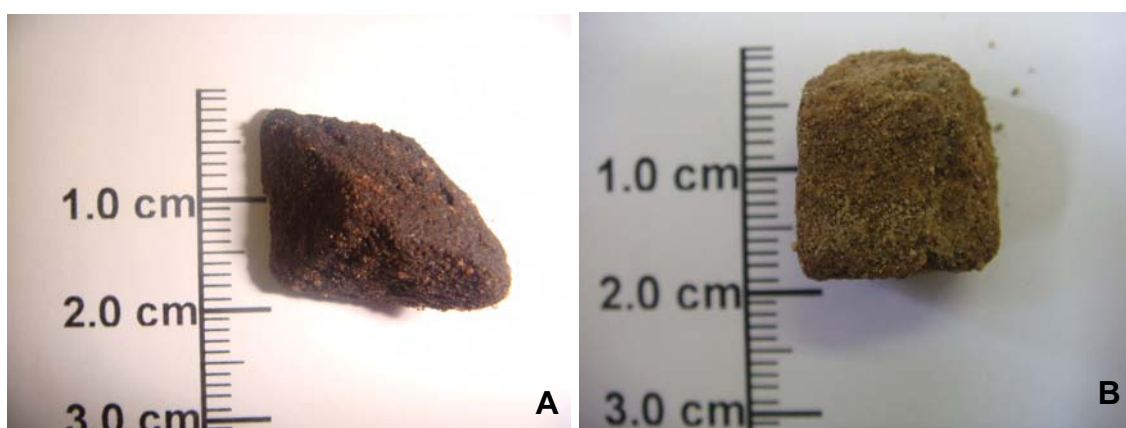


Figura 5.34: Diferenças no aspecto visual das rochas (a) poço A - pré-injeção e (b) poço C - pós-injeção

Foram realizadas análises no MEV das amostras antes dos experimentos dos três tipos de rochas utilizadas nos experimentos. As amostras denominadas SE 02_08 apresentaram, segundo as figuras 5.35 e 5.36, dissolução de K-feldspato e, conforme a figura 5.37, caulinita intergranular e em detalhe a morfologia das mesmas.

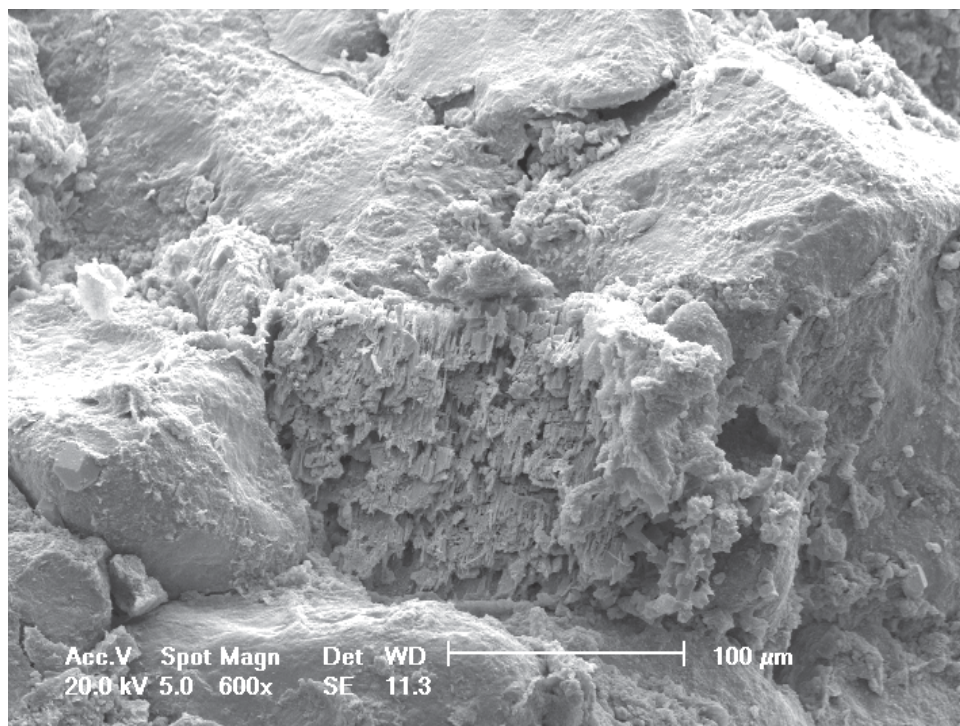


Figura 5.35: Imagem no MEV com 600x de aumento e detector SE mostrando a dissolução K-feldspato nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos.

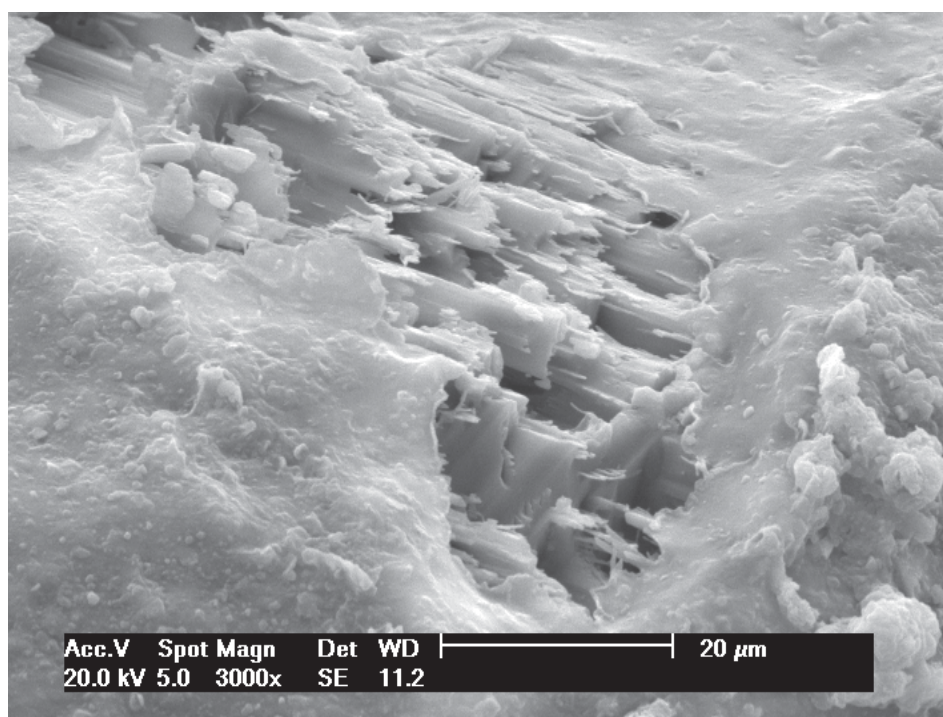


Figura 5.36: Imagem no MEV com 3000x de aumento e detector SE mostrando a dissolução ou albitização de K-feldspato nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos.

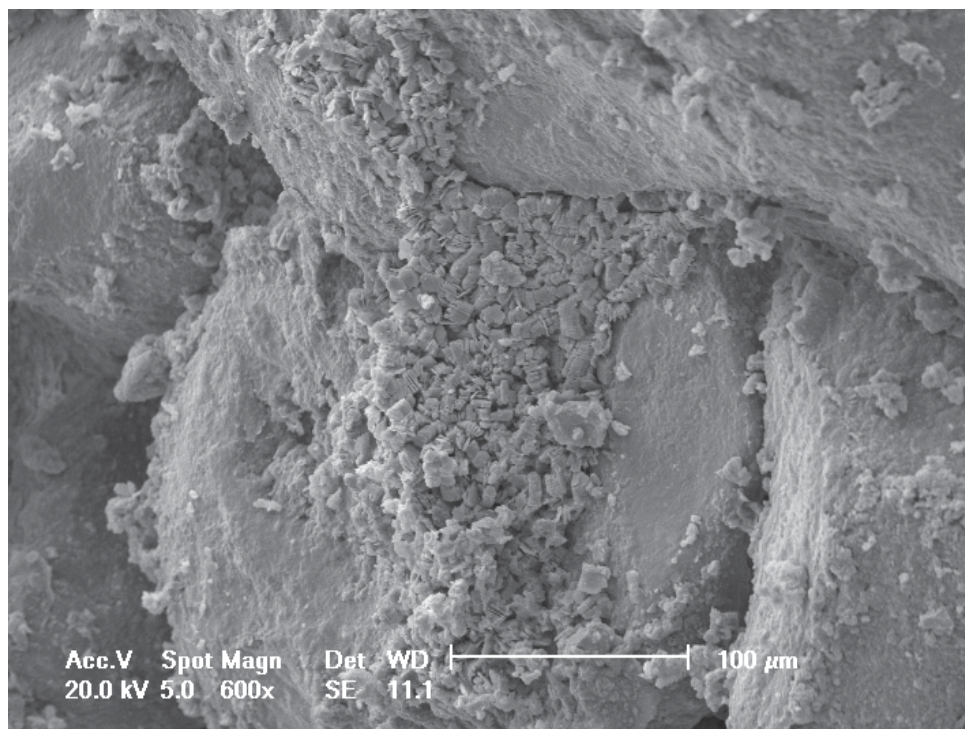


Figura 5.37: Imagem no MEV com 600x de aumento e detector SE mostrando caulinita intergranular nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos.

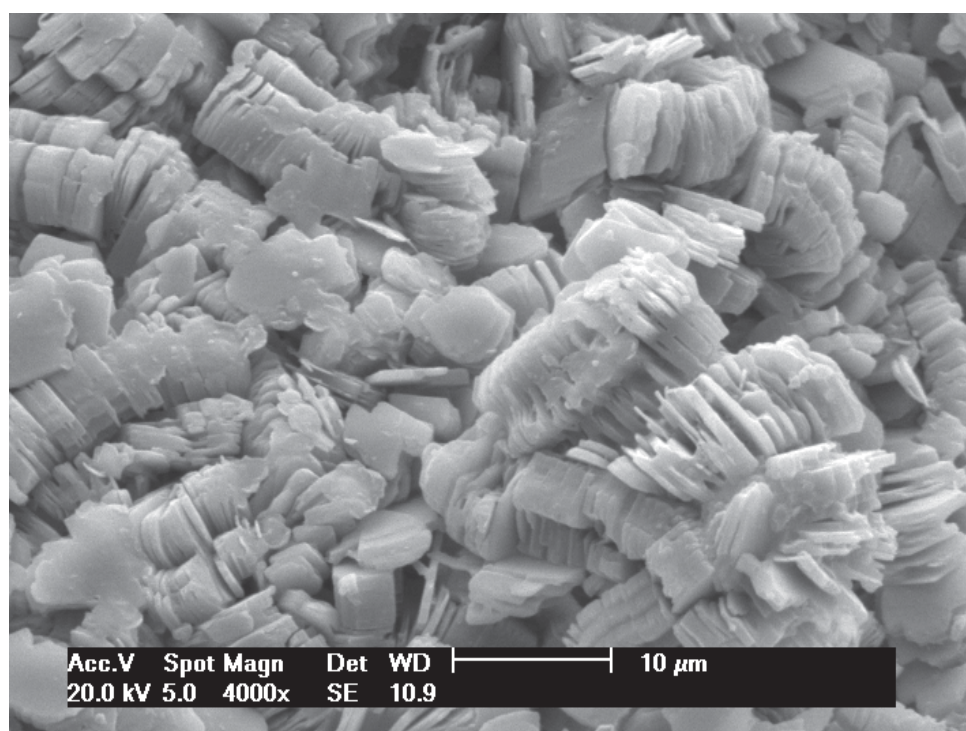


Figura 5.38: Imagem no MEV com 4000x de aumento e detector SE mostrando hábito das caulinitas ("booklet") nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos.

As amostras intituladas SE 03_08 apresentaram resultados semelhantes às amostras anteriores, porém não foram observados pontos de dissolução do K-feldspato. A figura 5.38 mostra caulinitas recobertas com argilomineral, que pode ser esmectita.

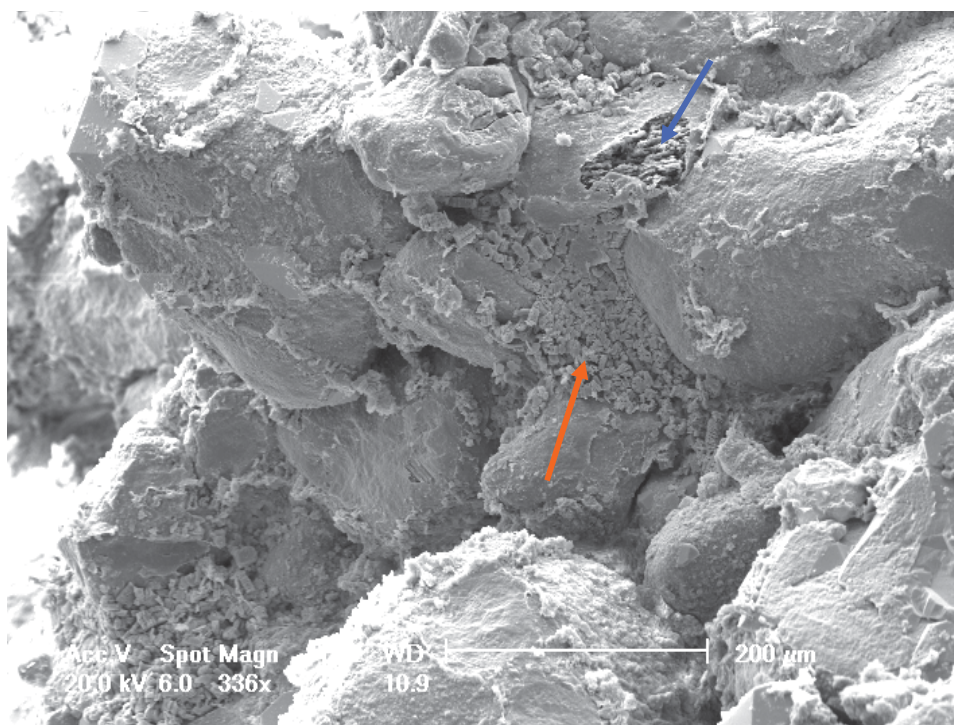


Figura 5.39: Imagem no MEV com 336x de aumento e detector SE mostrando a dissolução de K-feldspato indicado pela seta azul e formação de caulinitas indicada pela seta laranja nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos.

Já a figura 5.39 mostra dois pontos, um abaixo e outro mais central onde as caulinitas estão ocupando os espaços entre os grãos e acima um grão de K-feldspato dissolvido.

As amostras de rochas intituladas SE 04_08 mostram grandes quantidades de grãos de K-feldspato dissolvidos (Fig. 5.40 e 5.41) e não foi observada presença de caulinitas.

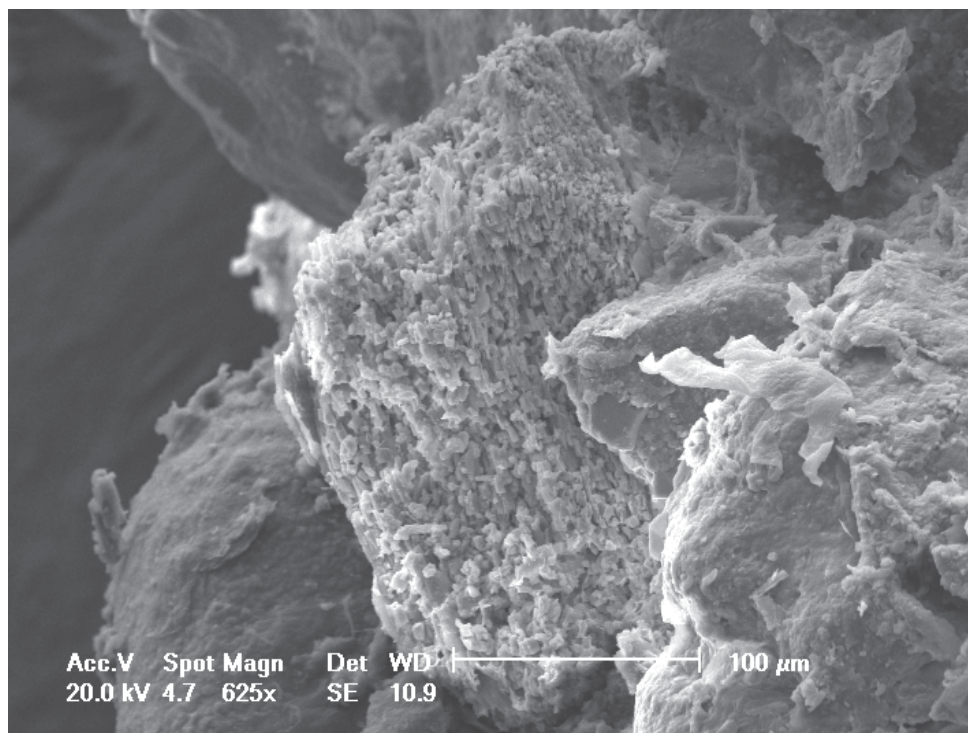


Figura 5.40: Imagem no MEV com 625x de aumento e detector SE mostrando Grão de K-feldspato bastante nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos.

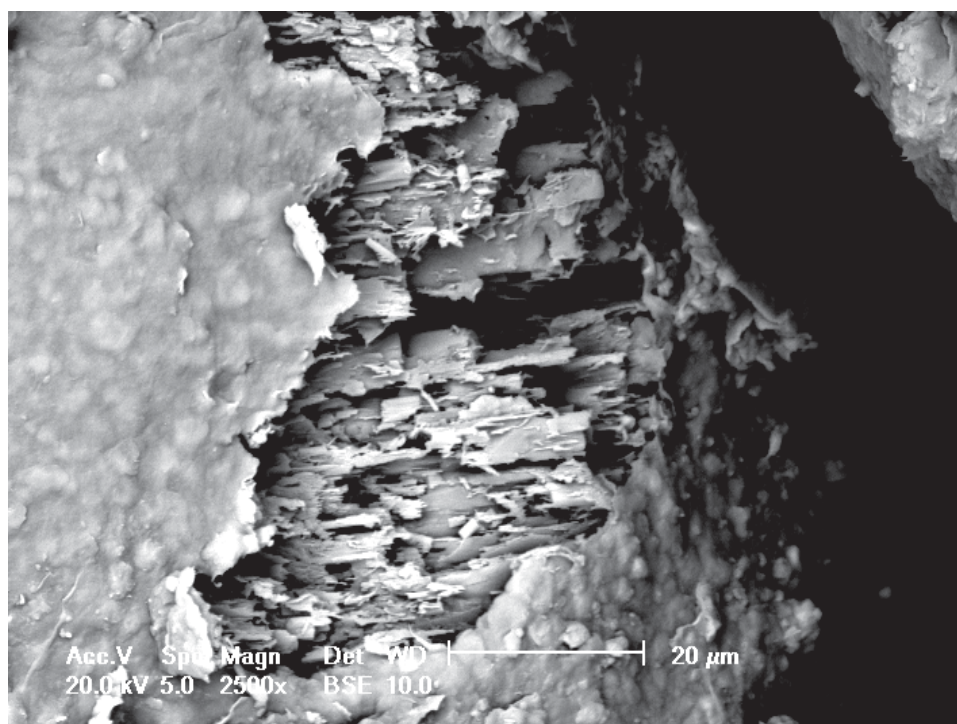


Figura 5.41: Imagem no MEV com 2500x de aumento e detector SE mostrando detalhe do grão de K-feldspato nas amostras do poço C, pós-injeção, antes dos experimentos.

Os experimentos com água deionizada foram realizados com a rocha intitulada SE_02_08 para todas as condições. Desta maneira, na condição campo, foi possível observar dissolução de K-feldspato e caulinita, conforme figuras 5.42 e 5.43 respectivamente.

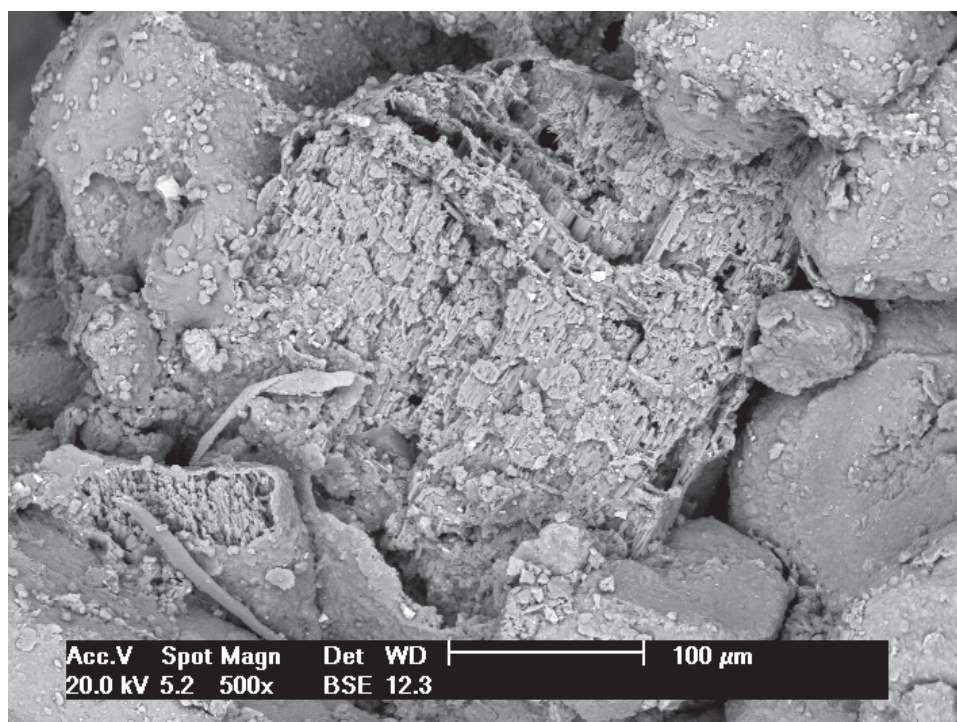


Figura 5.42: Imagem no MEV com 500x de aumento e detector BSE mostrando grão de K-feldspato bastante dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição campo.

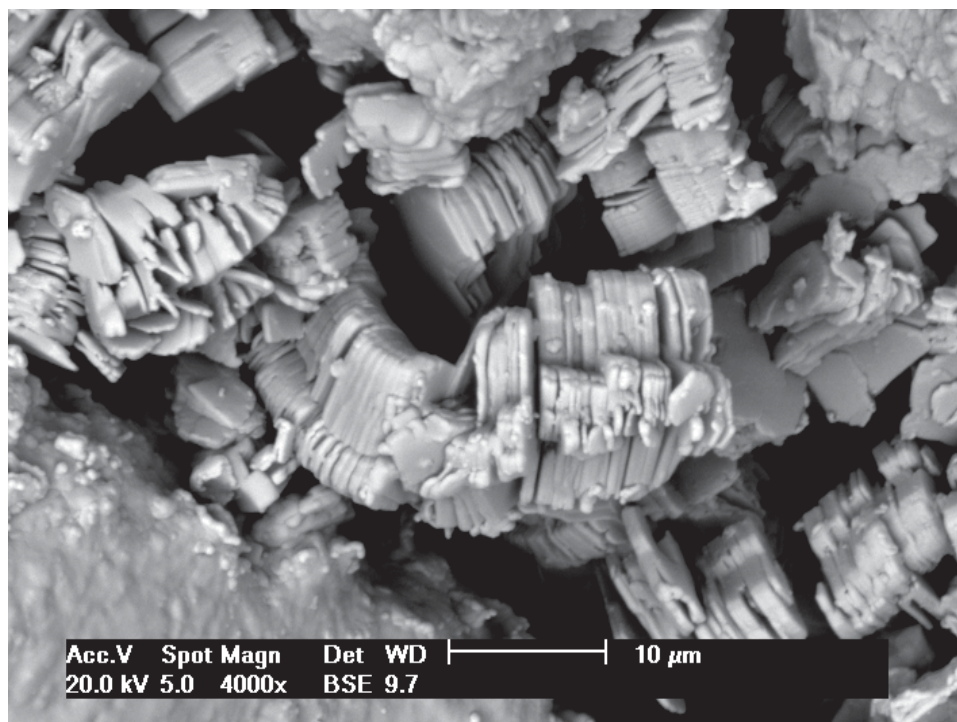


Figura 5.43: Imagem no MEV com 4000x de aumento e detector BSE mostrando detalhe da caulinita tipo “booklet” nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição campo.

Foi possível observar também a formação de calcitas, conforme figura 5.44 e 5.45, porém não se pode afirmar que as calcitas foram formadas durante o experimento ou se foram formadas no processo de injeção de CO₂ realizado pela PETROBRAS no campo.

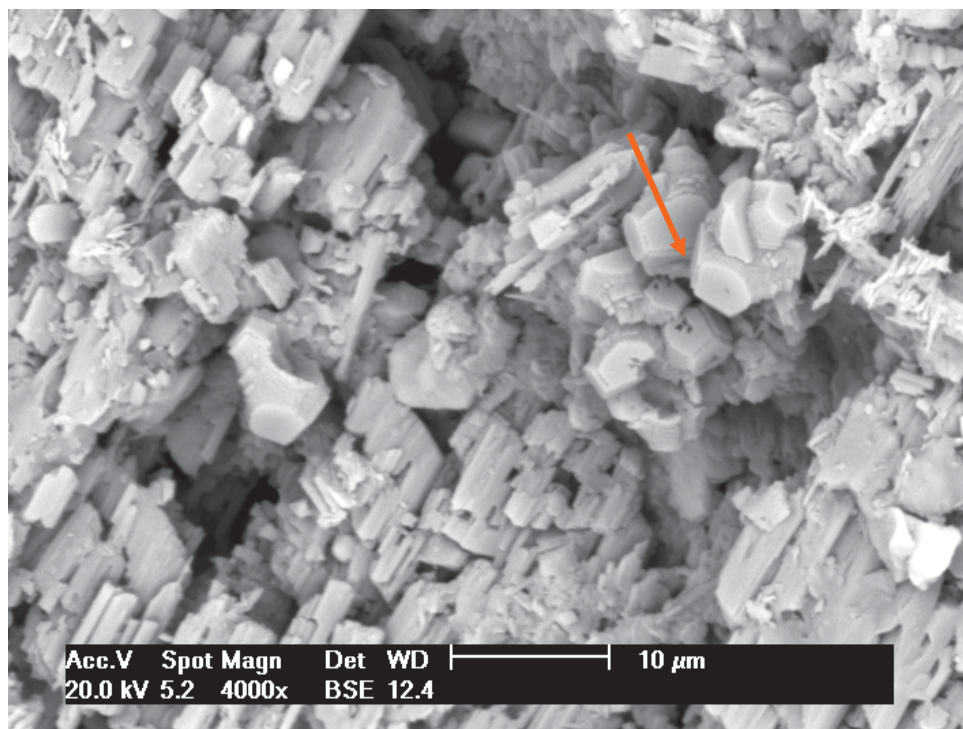


Figura 5.44: Imagem no MEV com 4000x de aumento e detector BSE a seta laranja indica calcita presente em K-feldspato dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição campo.

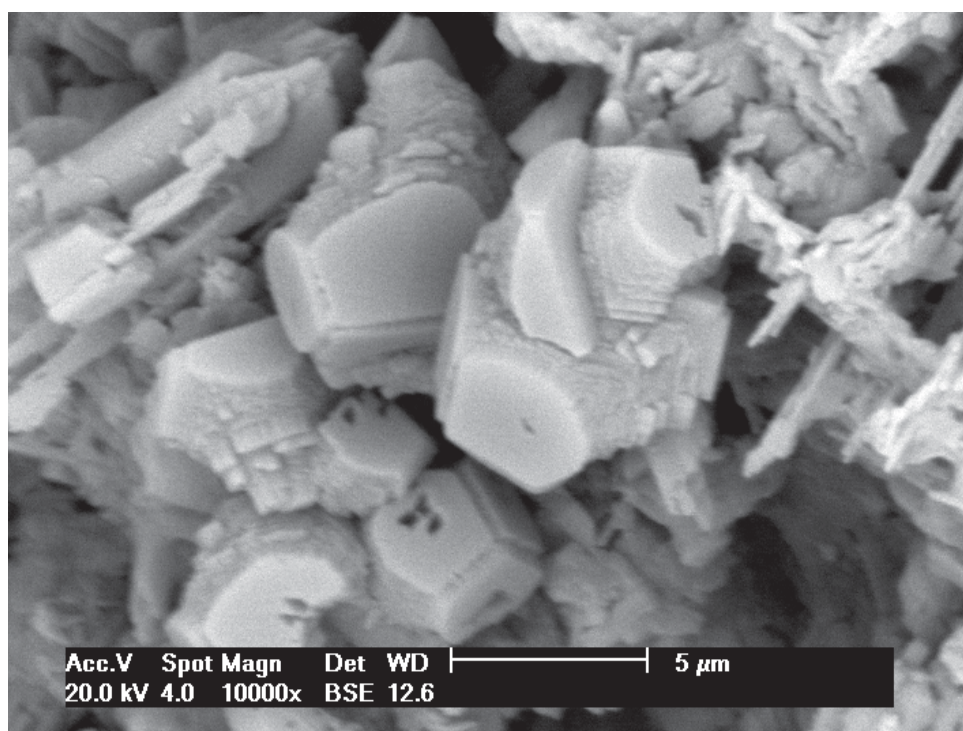


Figura 5.45: Imagem no MEV com 10000x de aumento e detector BSE detalhe da figura anterior calcita presente em K-feldspato dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos

com água deionizada na condição campo.

Na condição intermediária foi possível observar muitas caulinitas, além de dissolução de K-feldspato e de plagioclásio, conforme figuras 5.46, 5.47 e 5.48 respectivamente.

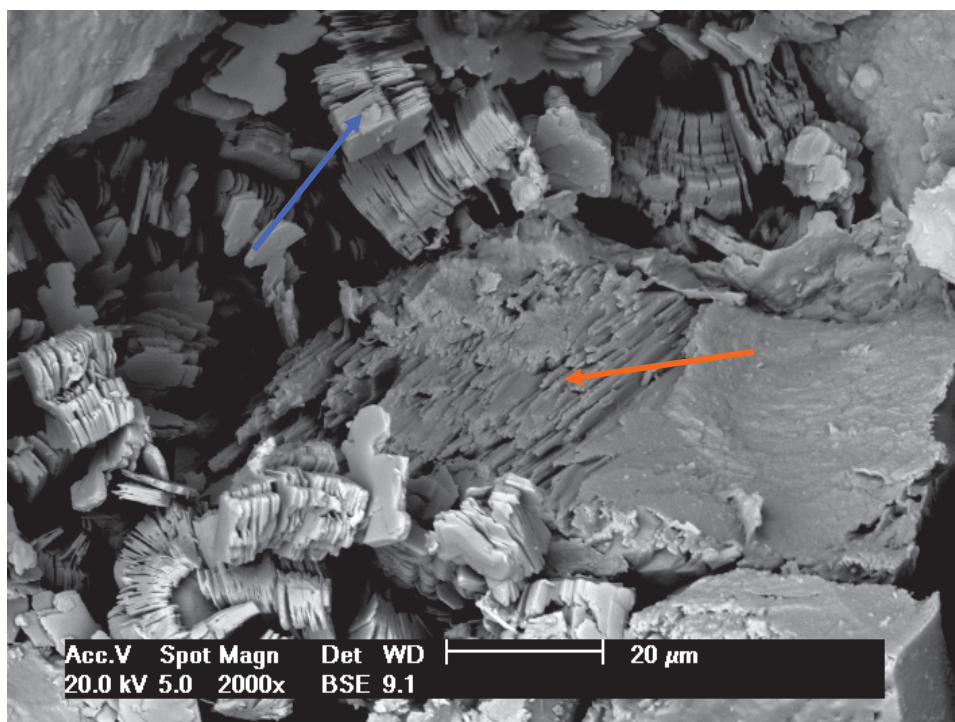


Figura 5. 46: Imagem no MEV com 2000x de aumento e detector BSE seta laranja indicando dissolução de K-feldspato e seta azul indicando formação de caulinita nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição intermediária

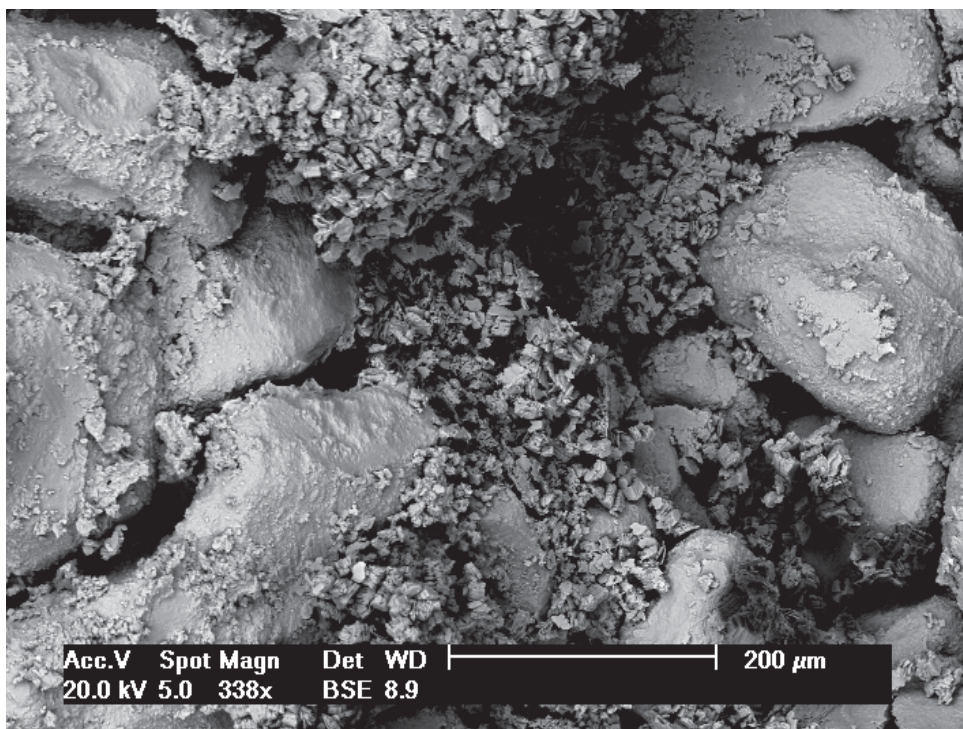


Figura 5.47: Imagem no MEV com 338x de aumento e detector BSE mostrando aglomerados de caulinita entre os grãos e recobrendo parte deles nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição intermediária

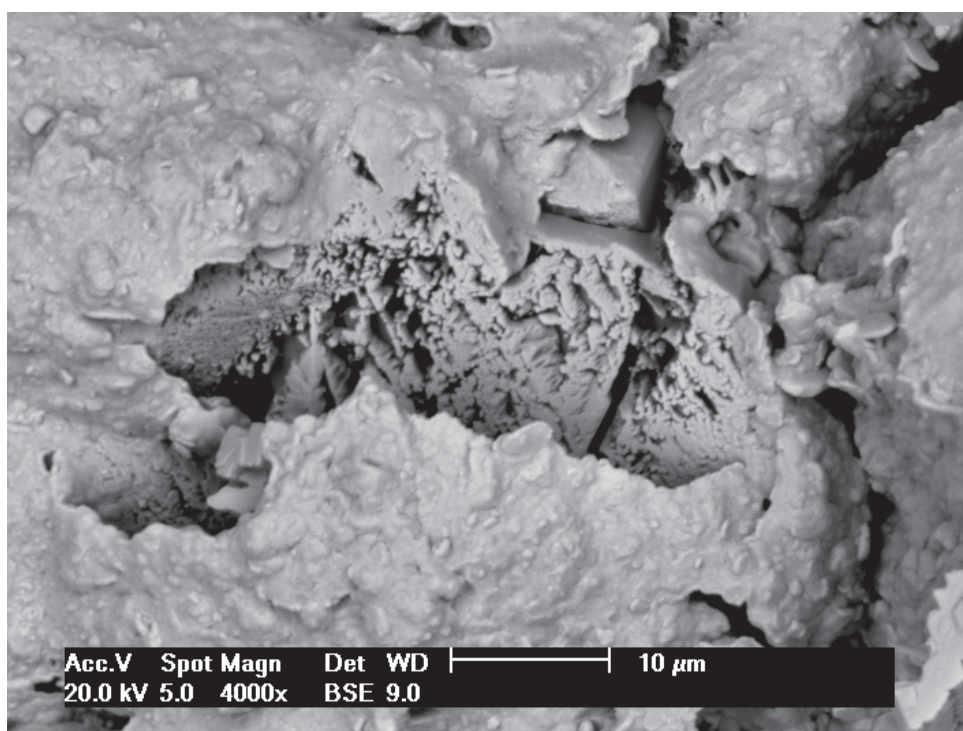


Figura 5.48: Imagem no MEV com 4000x de aumento e detector BSE mostrando dissolução de plagioclásio nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na

condição intermediária .

Na condição supercrítica com água deionizada foi observado muitos grãos tanto de K-feldspato (Fig. 5.49 e 5.50) como de plagioclásio (Fig. 5.51) dissolvidos, além de caulinita (Fig. 5.52) e calcita (Fig. 5.53). O carbonato de cálcio está entre o K-feldspato dissolvido. Não se pode afirmar se o carbonato foi gerado durante o experimento ou se durante as injeções de CO_2 no campo. Porém, nas análises do MEV destas amostras antes da reação não foi observado carbonatos de cálcio.

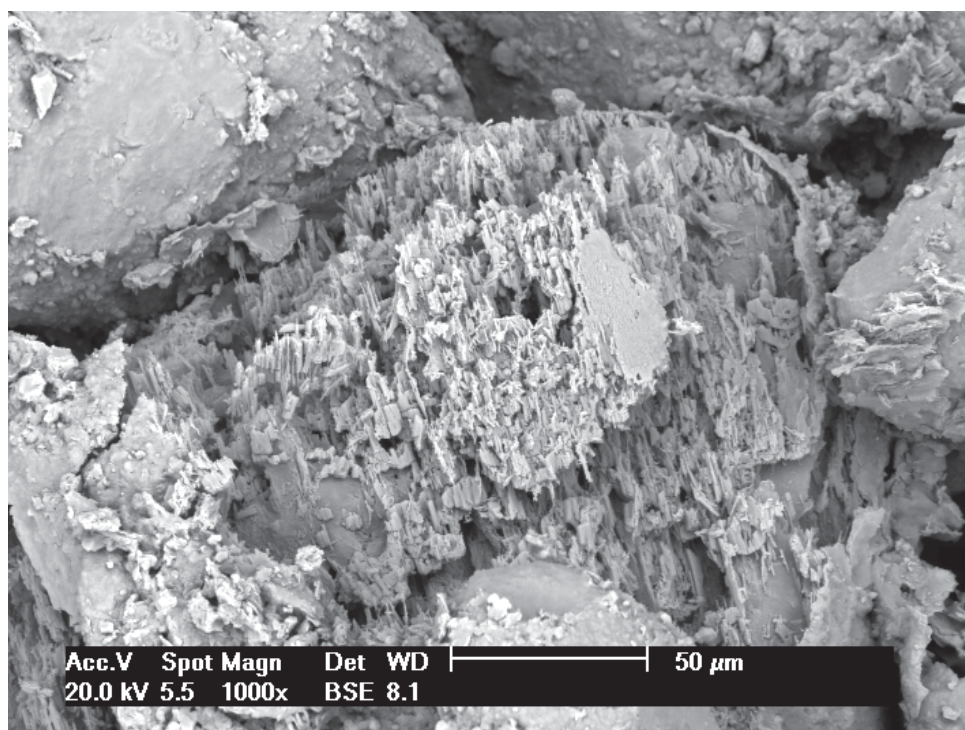


Figura 5.49: Imagem no MEV com 1000x de aumento e detector BSE mostrando grão de K-feldspato praticamente todo dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição supercrítica.

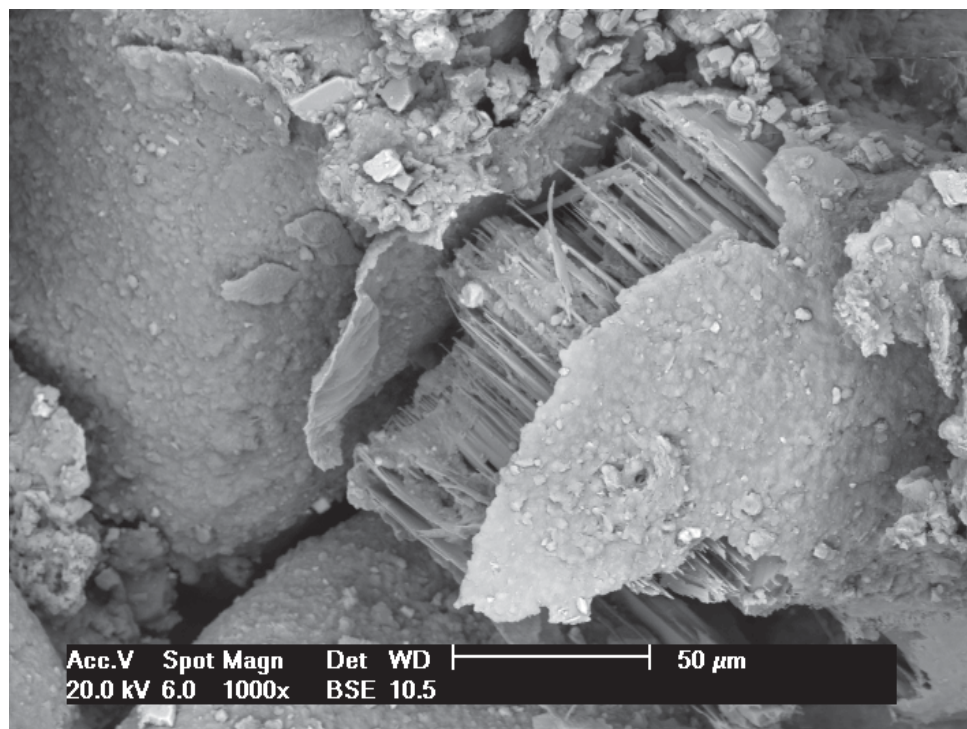


Figura 5.50: Imagem no MEV com 1000x de aumento e detector BSE mostrando grão de K-feldspato parcialmente dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição supercrítica.

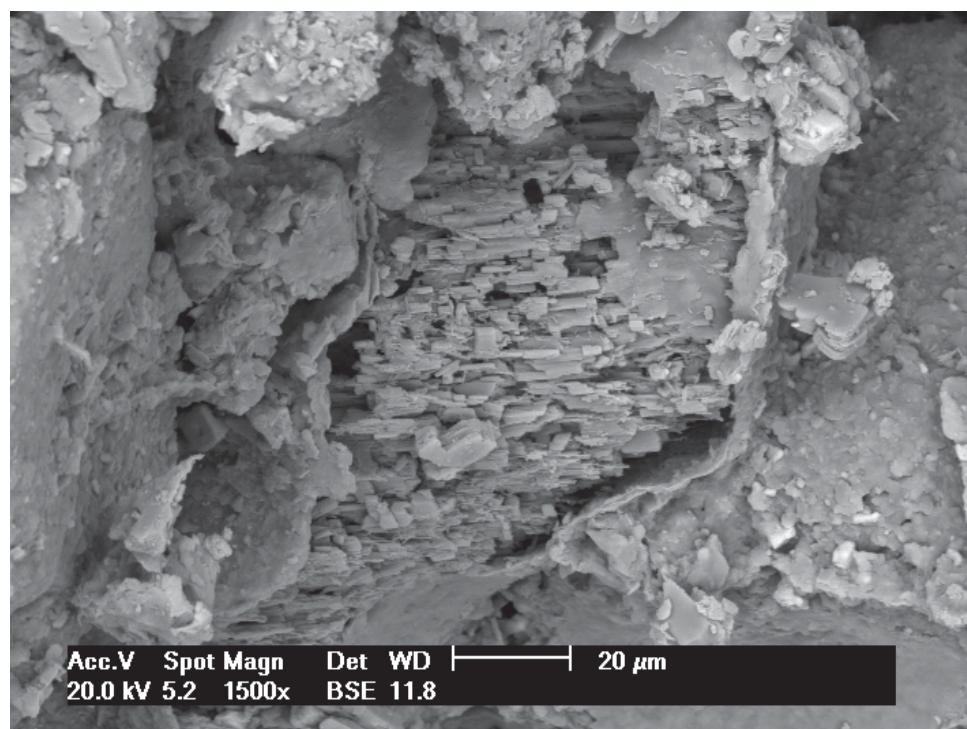


Figura 5.51: Imagem no MEV com 1500x de aumento e detector BSE mostrando dissolução de plagioclásio dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição supercrítica.

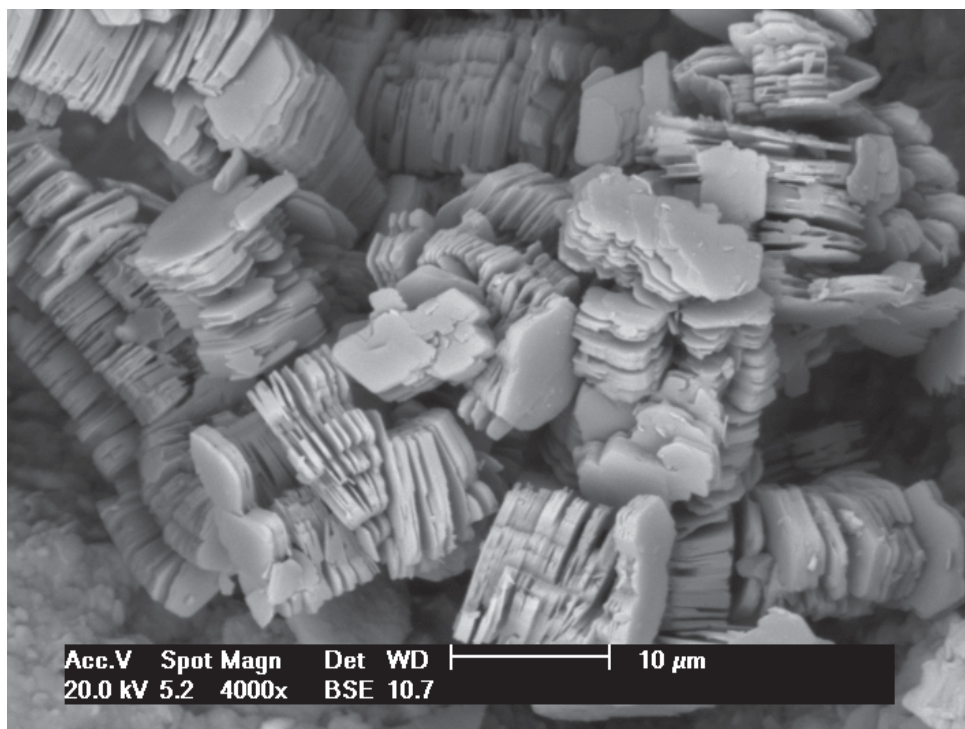


Figura 5.52: Imagem no MEV com 4000x de aumento e detector BSE zoom mostrando caulinitas arranjadas perfeitamente em “booklets” nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição supercrítica.

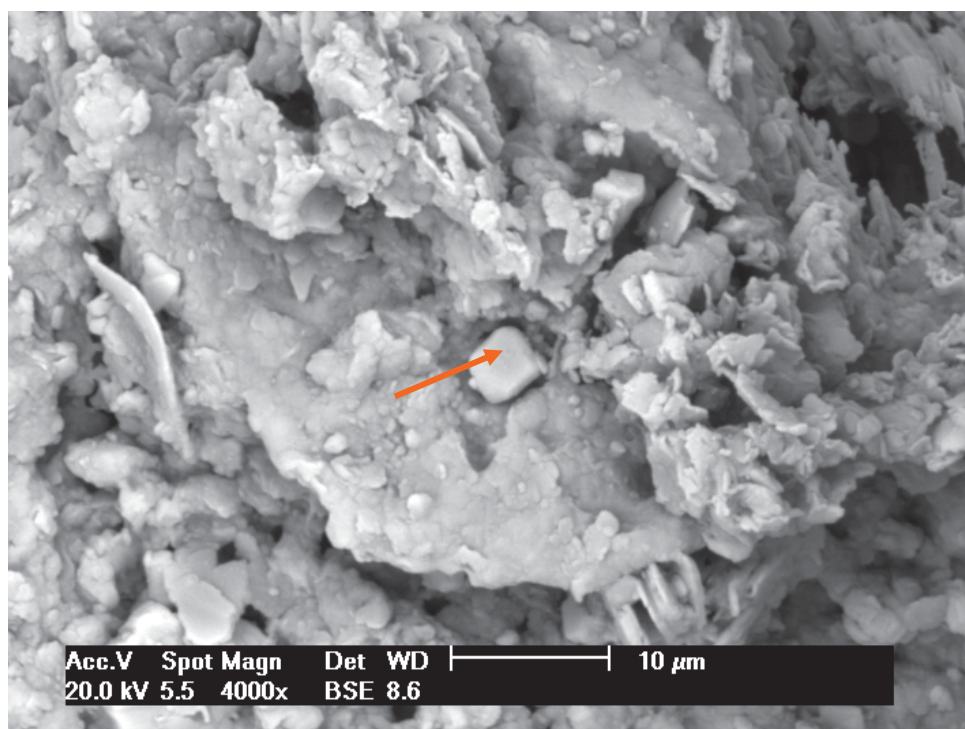


Figura 5.53: Imagem no MEV com 4000x de aumento e detector BSE seta laranja mostrando carbonato de cálcio, calcita nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição supercrítica.

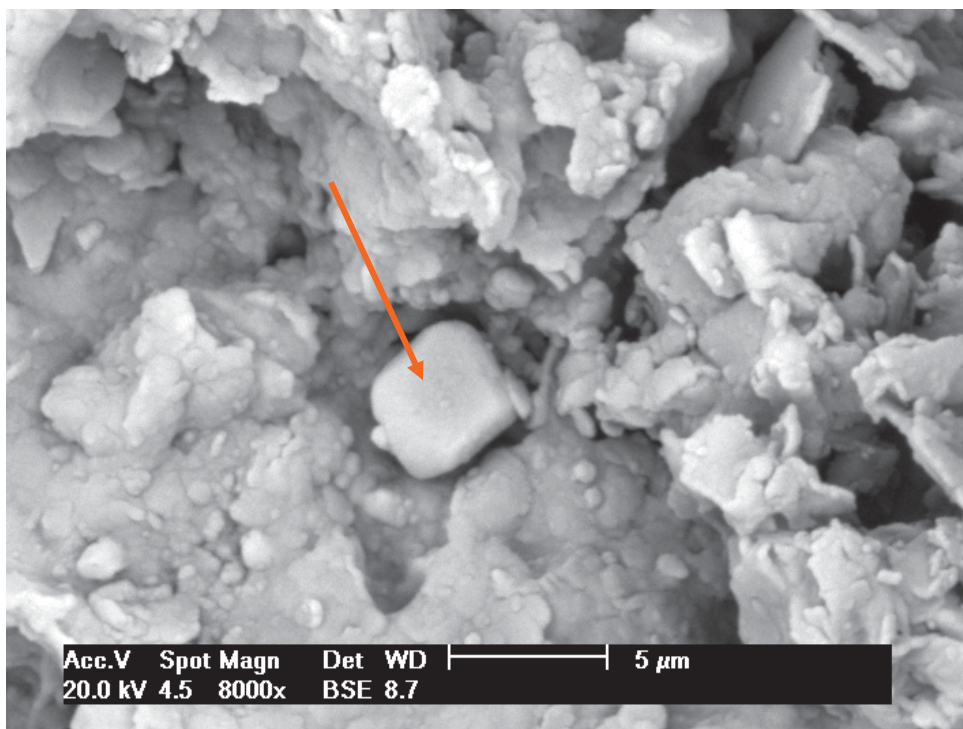


Figura 5.54: Imagem no MEV com 8000x de aumento e detector BSE zoom mostrando formação de carbonato de cálcio, calcita, seta laranja nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com água deionizada na condição supercrítica.

Nos experimentos com solução salina é importante lembrar que, por escassez de amostras, foi utilizado mais de um tipo de rocha, e mesmo que todas sejam provenientes do mesmo poço, algumas pequenas alterações podem ser percebidas.

Os experimentos da condição campo foram realizados com as amostras intituladas SE_04_08 e foi possível observar que não houve muita dissolução de K-feldspato como observado em outras condições com solução salina.

As figuras 5.55 e 5.56 mostram respectivamente a dissolução de um grão de K-feldspato envolvido por argilomineral e um grão coberto por cutículas de argilomineral.

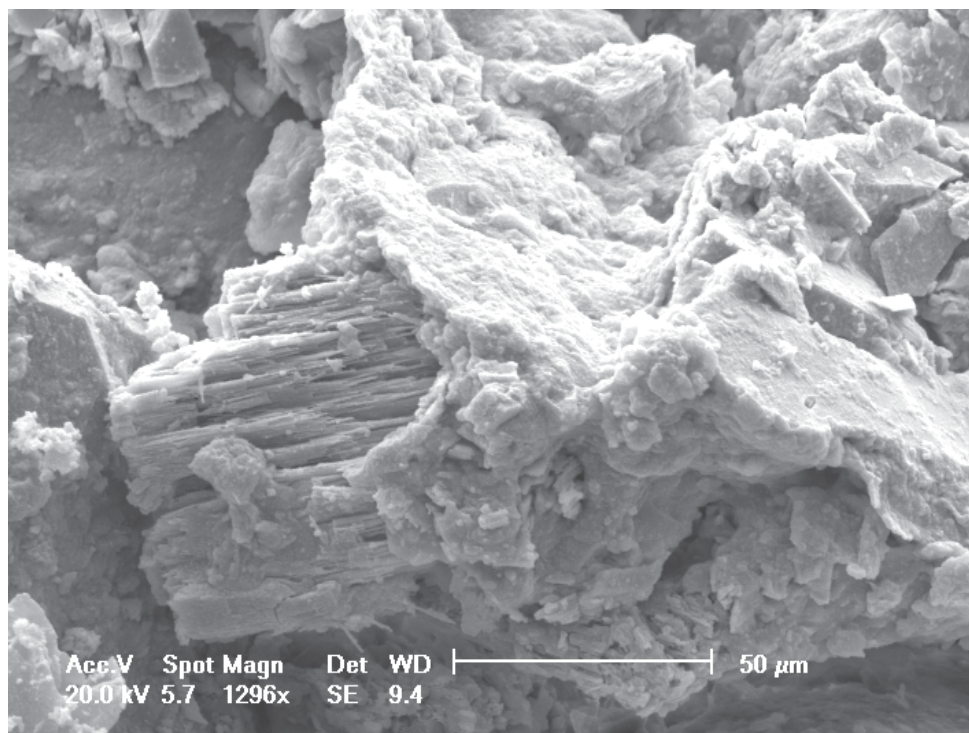


Figura 5.55: Imagem no MEV com 1296x de aumento e detector SE mostrando dissolução de K-feldspato nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição campo.

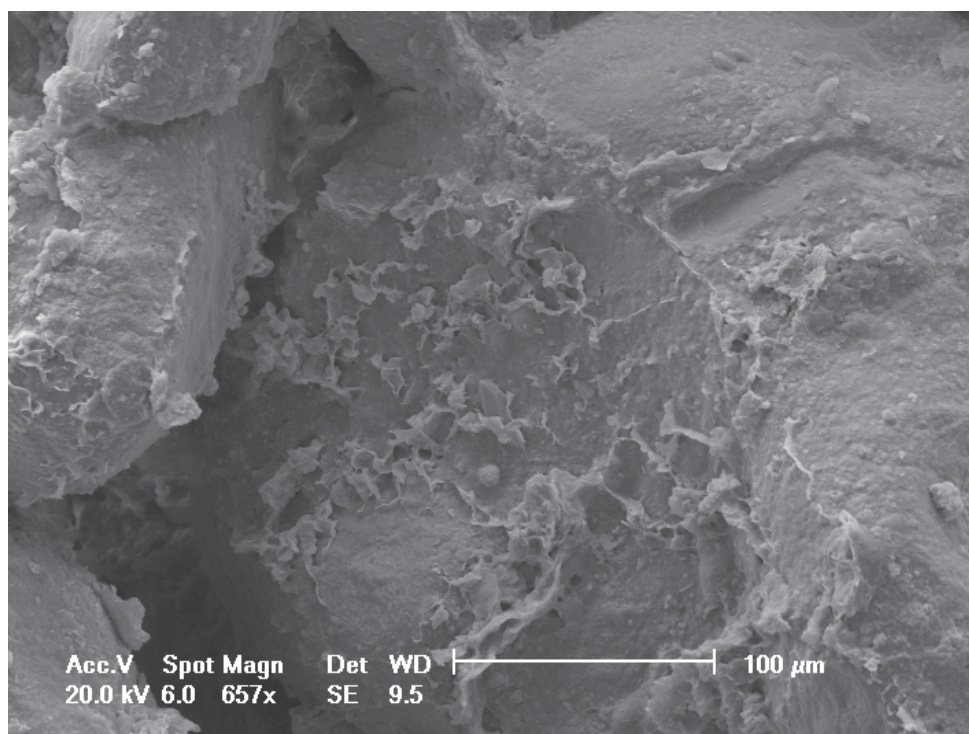


Figura 5.56: Imagem no MEV com 657x de aumento e detector SE mostrando grão coberto por cutículas de argilomineral, evidenciando a presença dos mesmos nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição campo.

Na condição intermediária foram usadas as amostras intituladas SE 03_04 nos dois experimentos. Foi possível observar grandes quantidades de K-feldspato dissolvido e de caulinitas, embora seja uma análise qualitativa. Conforme as figuras 5.57, 5.58, 5.59 e 5.60.

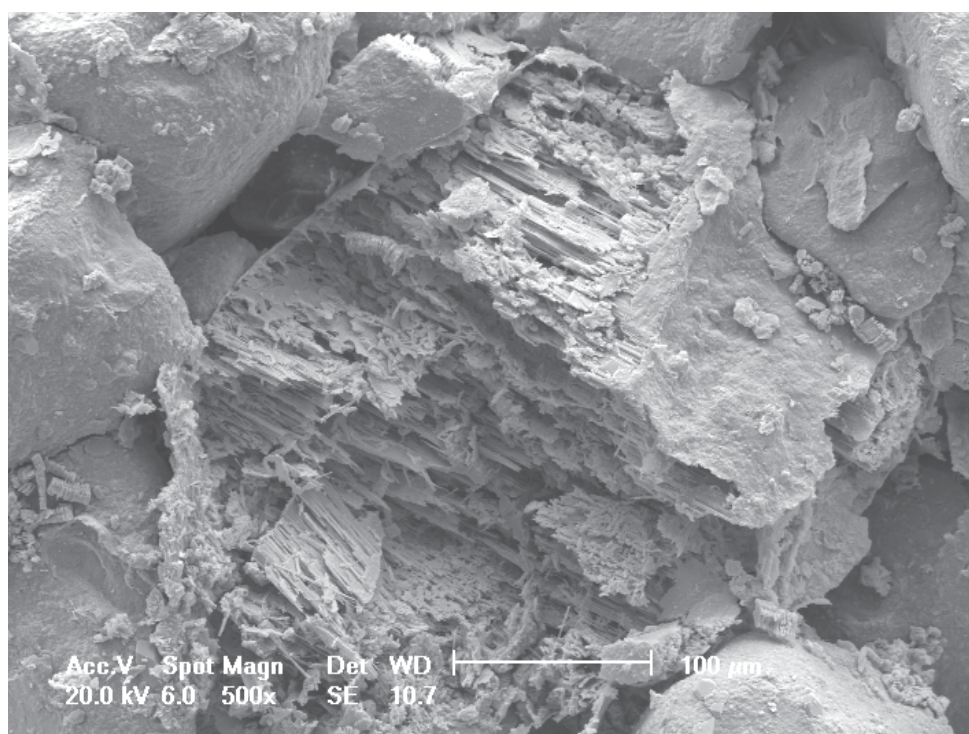


Figura 5.57: Imagem no MEV com 500x de aumento e detector SE mostrando grão de K-feldspato bastante dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição intermediária.

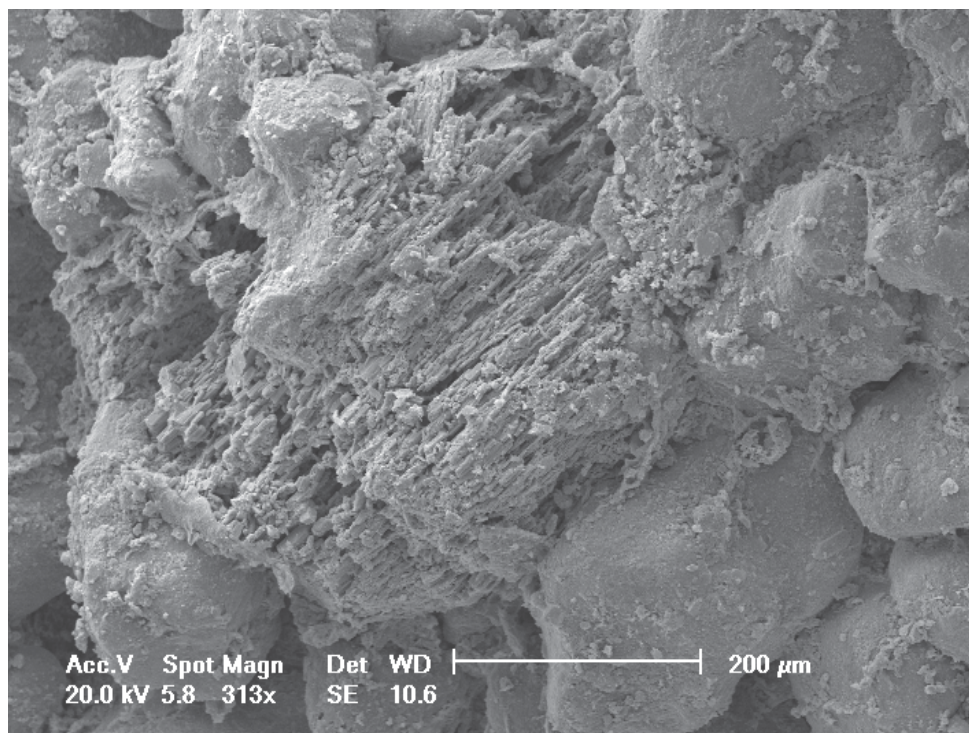


Figura 5.58: Imagem no MEV com 313x de aumento e detector SE mostrando grão de K-feldspato bastante dissolvido nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição intermediária.

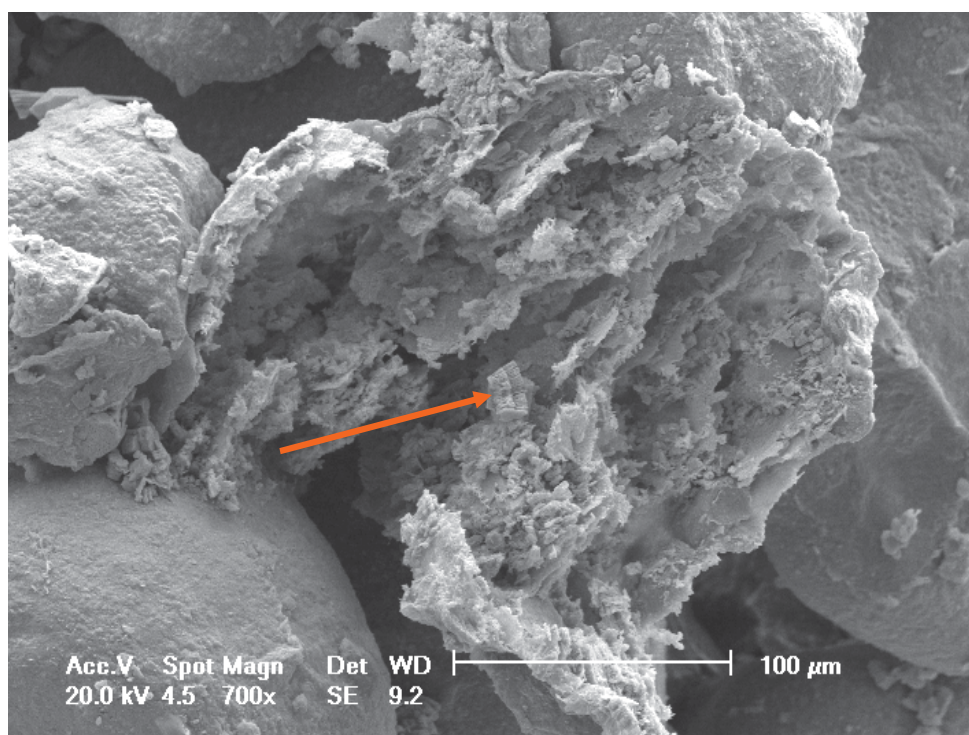


Figura 5.59: Imagem no MEV com 700x de aumento e detector SE mostrando grão de K-feldspato bastante dissolvido e um arranjo de caulinita no centro indicada pela seta laranja. Amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição intermediária.

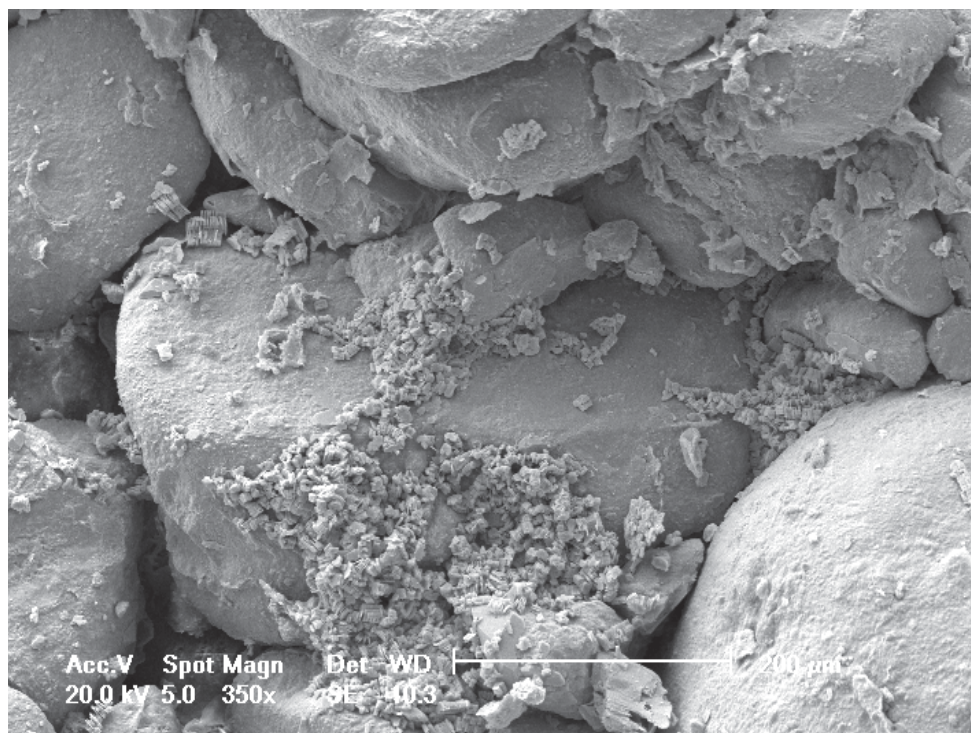


Figura 5.60: Imagem no MEV com 350x de aumento e detector SE caulinitas recobrindo grãos nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição intermediária.

Na condição supercrítica foram utilizadas duas amostras diferentes, no primeiro experimento a amostra utilizada foi a SE 02_08 e foram observadas muitas caulinitas (Fig. 5.61 e 5.62), pouca dissolução de K-feldspato.

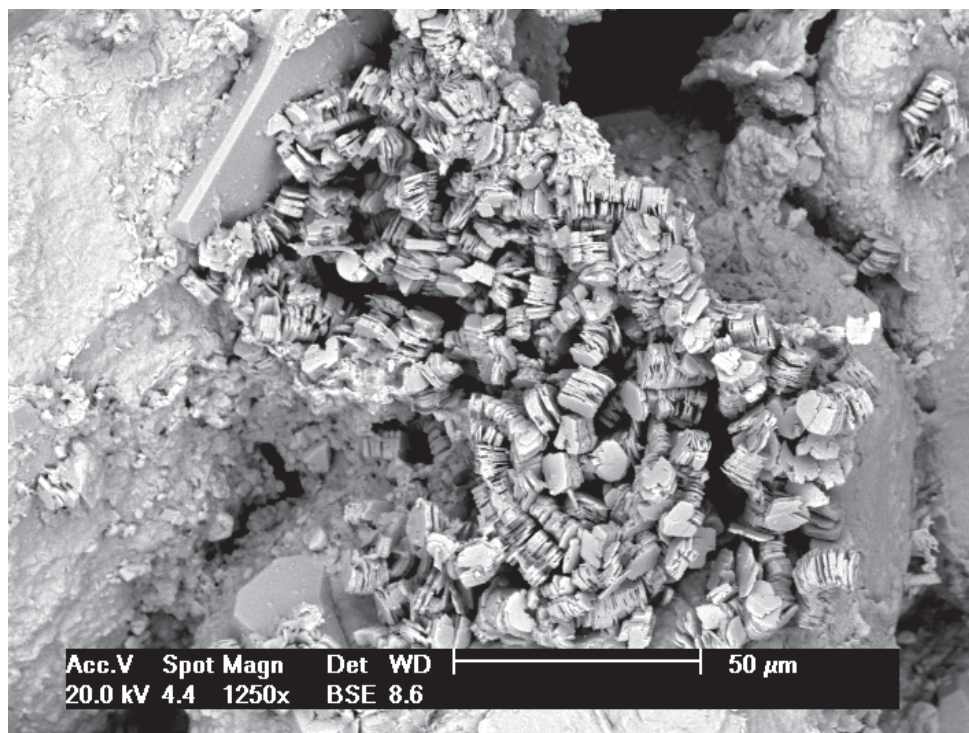


Figura 5.61: Imagem no MEV com 1250x de aumento e detector BSE mostrando caulinitas bem definidas nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição supercrítica.

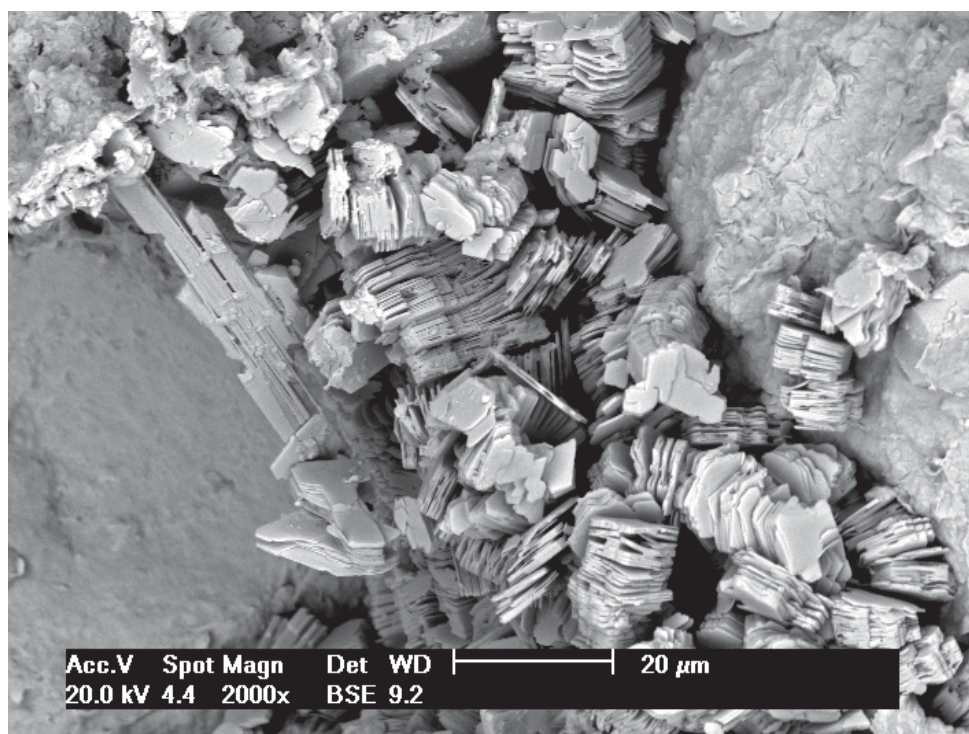


Figura 5.62: Imagem no MEV com 2000x de aumento e detector BSE mostrando caulinitas entre os grãos nas amostras do poço C, pós-injeção, nos experimentos com solução salina na condição supercrítica

O segundo experimento foi realizado com amostras intituladas SE 04_08 e os resultados foram um pouco diferentes do que os realizados com a amostra descrita acima. Durante o experimento foram observadas dissolução de K-feldspato (Fig. 5.63) e observado com nitidez uma camada de argilomineral, que provavelmente é esmectita, cobrindo os grãos (Fig. 5.64).

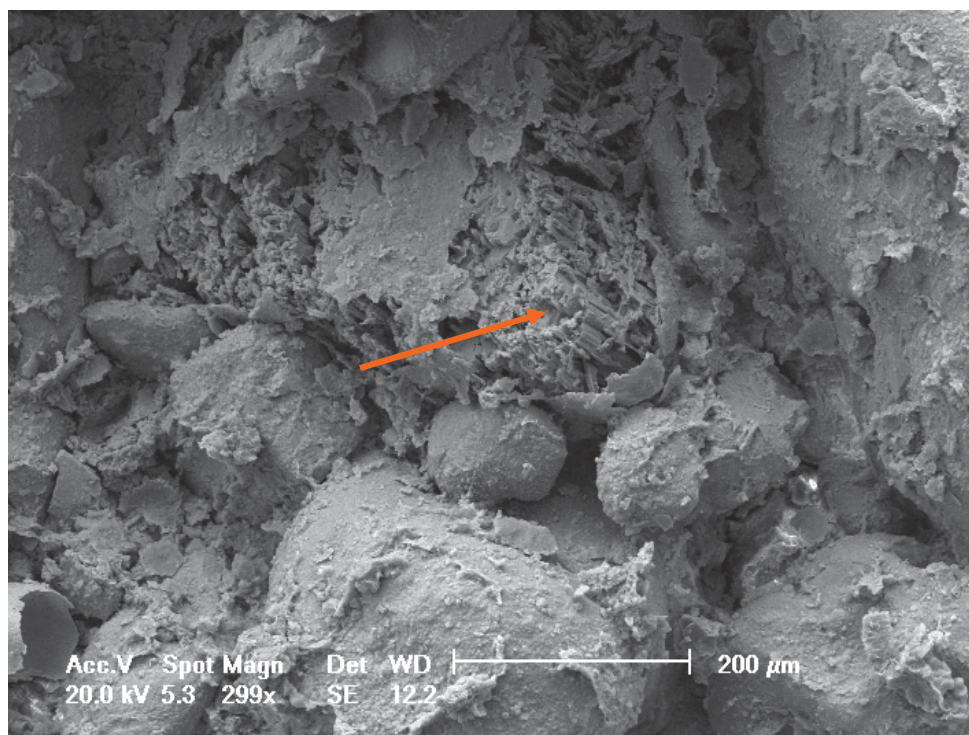


Figura 5.63: Imagem no MEV com 299x de aumento e detector SE mostrando dissolução de K-feldspato, indicado pela seta laranja, no centro da amostra do poço C, pós-injeção, no experimento com solução salina na condição supercrítica.

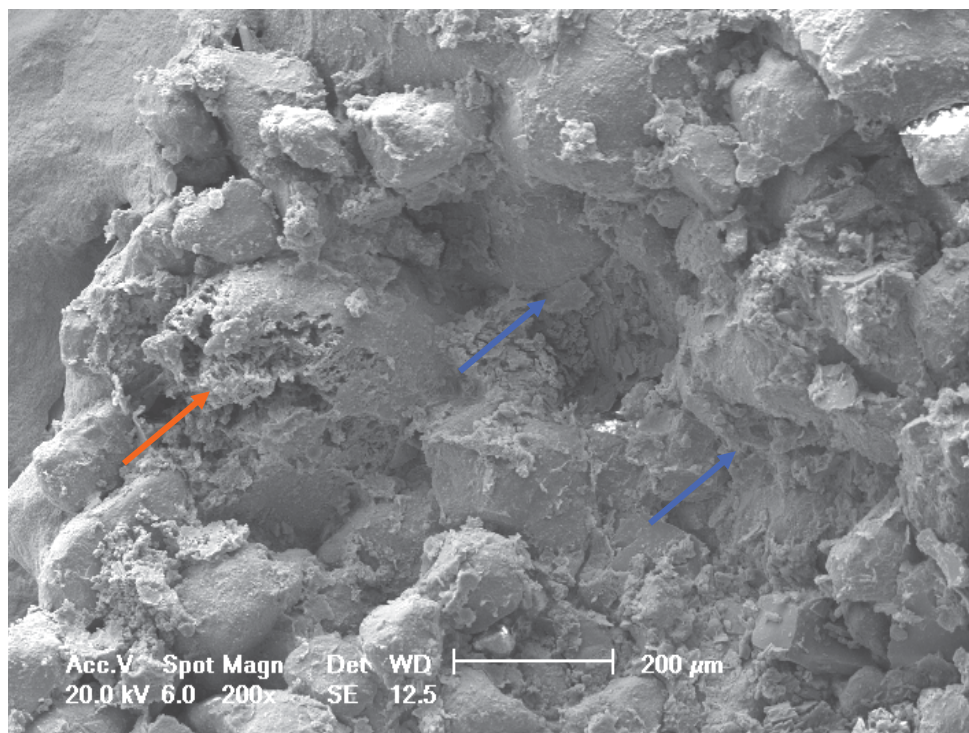


Figura 5.64: Imagem no MEV com 200x de aumento e detector SE mostrando grãos dissolvidos de K-feldspato, seta laranja, e argilomineral entre os grãos, seta azul. Experimento com solução salina, condição supercrítica.

5.3.3. Análise da água deionizada e solução salina

As concentrações iniciais tanto da água deionizada como da solução salina podem ser identificadas na tabela 4.2. As soluções resultantes dos experimentos com água deionizada nas condições intermediária e supercrítica apresentaram aspecto bem amarelado. As rochas do poço C não apresentavam aspecto de que continham óleo, porém é possível que óleo remanescente estivesse ainda dentro dos poros e quando reagido a uma pressão e temperatura mais elevada o óleo se desprendesse da rocha. Todavia é possível que o amarelamento das soluções tenha sido causado por algum componente da água deionizada ou do contato com o reator. As soluções resultantes dos experimentos com solução salina na condição campo também demonstraram aspecto amarelado e os experimentos das condições intermediária e supercrítica demonstraram aspecto avermelhado, que pode ser creditado à corrosão do reator, gerando óxido de ferro. Este último foi eliminado com uma filtração simples. As tabelas 5.29 e 5.30 demonstram a variação da concentração dos íons durante os experimentos (Δ = concentração final –

concentração inicial). Os sinais negativos representam que a concentração inicial foi maior do que a final.

Na tabela abaixo (5.19) é possível identificar as variações ocorridas nos experimentos com água deionizada. Desta maneira, nos dois experimentos relacionados à condição campo, podemos observar que as concentrações de cloro, cálcio, magnésio, potássio e sódio aumentaram após os experimentos, o que significa, de forma simplificada, que os minerais da rocha dissolveram e liberaram estes íons que foram incorporados à solução. O flúor e o ferro tiveram variações muito pequenas, os dois elementos tiveram um pequeno aumento na primeira reação e na segunda não foram detectados. Estrôncio e manganês não foram analisados no primeiro experimento e no segundo apresentaram valores relativamente baixos (aprox. 3 ppm), mostrando que pode ter havido dissolução e incorporação dos mesmos pela solução. O alumínio não foi analisado na reação campo 1 e não foi detectado na duplicata desta condição.

Nas condições intermediária e supercrítica, houve aumento na concentração de cloreto, cálcio, estrôncio, magnésio, manganês, potássio e sódio, evidenciando a dissolução dos minerais da rocha. Já na condição intermediária, flúor e alumínio apresentaram diminuição da concentração no experimento intermediária 1 e na segunda uma pequena variação positiva. Ferro não foi detectado. Na condição supercrítica, o flúor não foi detectado no primeiro experimento e na duplicata apresentou uma variação pequena. Alumínio não foi detectado em nenhum experimento.

Tabela 5.29: Variação da concentração da solução nos experimentos com água deionizada.

Variação concentração da solução nas diferentes condições reacionais (ppm)						
Íon	Δ CAMPO 1	Δ CAMPO 2	Δ INTER 1	Δ INTER 2	Δ SUPER 1	Δ SUPER 2
Cloreto Cl^-	177,8	268,5	216,14	243,7	333	382,1
Flúor F^-	0,111	n.d	-0,004	0,430	n.d	0,433
Alumínio Al^{+3}	X	n.d	-0,020	0,087	n.d	n.d
Cálcio Ca^{+2}	214,6	392	326,8	315,7	358	223
Estrôncio Sr^{2+}	X	2,64	2,69	2,87	2,83	2,93
Ferro $\text{Fe}^{+2/+3}$	0,493	n.d	n.d	n.d	4,37	6,71
Magnésio Mg^{+2}	16,09	22,07	21	24,8	23,6	28,4
Manganês Mn^{+2}	X	5,12	4,85	5,18	3,16	3,76
Potássio K^+	10,4	15,3	16,9	18,7	14,3	22,07
Sódio Na^+	158,7	190,8	194,9	193,4	244,6	295,3

X: não foi possível obter parâmetro de variação, pois um dos laudos não possuía o elemento analisado;

n.d: não foi possível detectar

(-) Sinal negativo: significa que concentração diminuiu após o experimento

Para a solução salina, os valores estão detalhados na tabela 5.30. Na condição campo, cloreto, sulfato, cálcio, estrôncio, ferro, magnésio, manganês, potássio e sódio apresentaram aumento na sua concentração. Com destaque para o cloreto, cálcio e sódio que apresentaram uma grande variação positiva, identificando que estes minerais foram dissolvidos da rocha, o cálcio pode ter sido resultado da dissolução da calcita que já havia sido formada durante injeções de CO_2 pela PETROBRAS e o sódio pode ter sido resultado da dissolução de plagioclásio.

Já nas condições intermediária e supercrítica, o elemento que apresentou aumento considerável na concentração da solução foi o cloreto e depois aumentos mais discretos foram observados para os elementos magnésio, manganês e potássio. O estrôncio apresentou variação positiva em todos os experimentos, com exceção para o experimento intermediária 2, mas a variação é tão pequena que pode ser desconsiderada. A variação do alumínio foi negativa para todos os

experimentos destas duas condições, que poderia ter sido precipitado e incorporado à rocha, com exceção do experimento super 2 que não foi detectado. O ferro não foi detectado nos três primeiros experimentos (inter 1, inter 2 e super 1) destas condições e na duplicata da condição supercrítica foi observado um aumento pequeno, que pode ter sido causada pela grande corrosão do reator e conseqüente oxidação do ferro. O sulfato apresentou aumento nas condições inter 1 e super 1 e diminuição na concentração nas duplicatas, mais significativo para a última, e pode ter havido dissolução nas primeiras e precipitação nas segundas. O cálcio apresentou comportamento semelhante para os experimentos destas condições, aumento na concentração, com exceção da duplicata da condição intermediária que apresentou uma diminuição, ou seja, poderia ter sido precipitado e incorporado à rocha, já que visivelmente não ocorreram precipitados na solução. O sódio apresentou variação positiva na primeira reação da condição intermediária e diminuição na duplicata. O contrário ocorreu com a condição supercrítica, houve diminuição na primeira e aumento muito significativo na segunda.

Tabela 5.30: Variação da concentração da solução nos experimentos com solução salina.

Variação concentração da solução nas diferentes condições reacionais (ppm)						
Íon	Δ CAMPO 1	Δ CAMPO 2	Δ INTER 1	Δ INTER 2	Δ SUPER 1	Δ SUPER 2
Cloreto Cl⁻	134	412	4033	3203	2988	1520
Sulfato SO₄⁻²	12	40	202	-38	12	-296
Alumínio Al⁺³	n.d	n.d	-3,63	-3,63	-3,63	n.d
Cálcio Ca⁺²	197,5	206,5	152,7	-66,5	109,7	12,5
Estrôncio Sr²⁺	3,77	2,74	2,01	-0,1	1,25	2,94
Ferro Fe^{+2/+3}	2,57	2,83	n.d	n.d	n.d	1,5
Magnésio Mg⁺²	4,4	20,4	64,4	26,8	37,6	13,4
Manganês Mn⁺²	1,79	9,19	5,48	3,85	3,22	1,97
Potássio K⁺	16	31,1	23,7	18,9	12,5	25,1
Sódio Na⁺	361	483	170	-165	-14	825

X: não foi possível obter parâmetro de variação, pois um dos laudos não possuía o elemento analisado;

n.d: não foi possível detectar

(-) Sinal negativo: significa que concentração diminuiu após o experimento

5.3.4. Variação do pH

As variações do pH para a condição campo, com água deionizada podem ser visualizadas na figura 5.65. É possível observar que houve diferenças significativas entre o pH inicial das duas reações. A primeira iniciou-se com pH básico enquanto a segunda com pH ácido, no entanto no final do experimento as duas ficaram numa faixa entre 6,3 a 6,9, o que significa dizer que a primeira passou de básica para ácida e a segunda de ácida para básica, comportamentos diferenciados pela diferença inicial de pH.

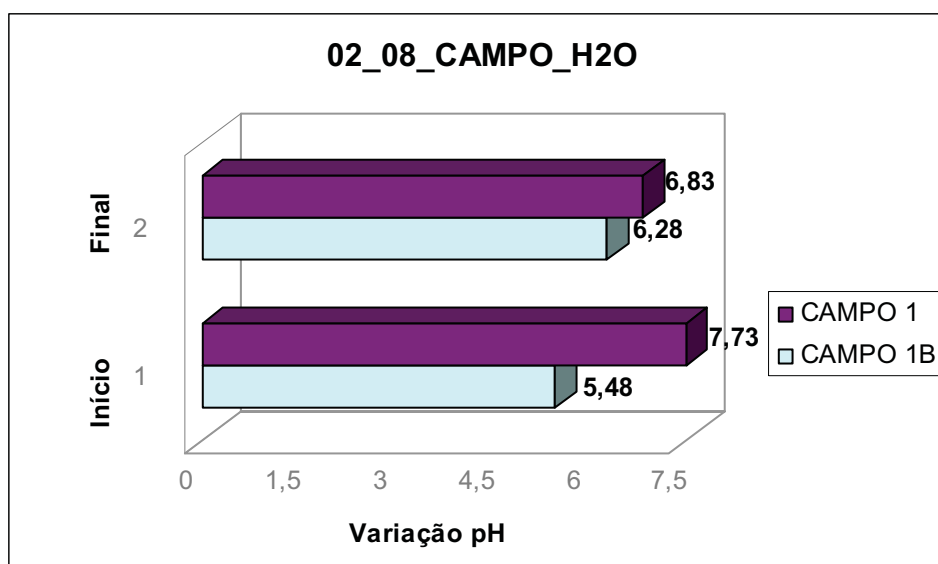


Figura 5.65:Variação do pH para a condição campo com água deionizada. Verifica-se em roxo os experimentos intitulados campo 1 e em verde claro, a duplicata.

Na condição intermediária com água deionizada, observou-se um comportamento diferente, as duas reações iniciaram-se com pH ácido e as duas tiveram seu pH aumentado, mas ainda estando dentro da faixa de pH ácido (Fig. 5.66).

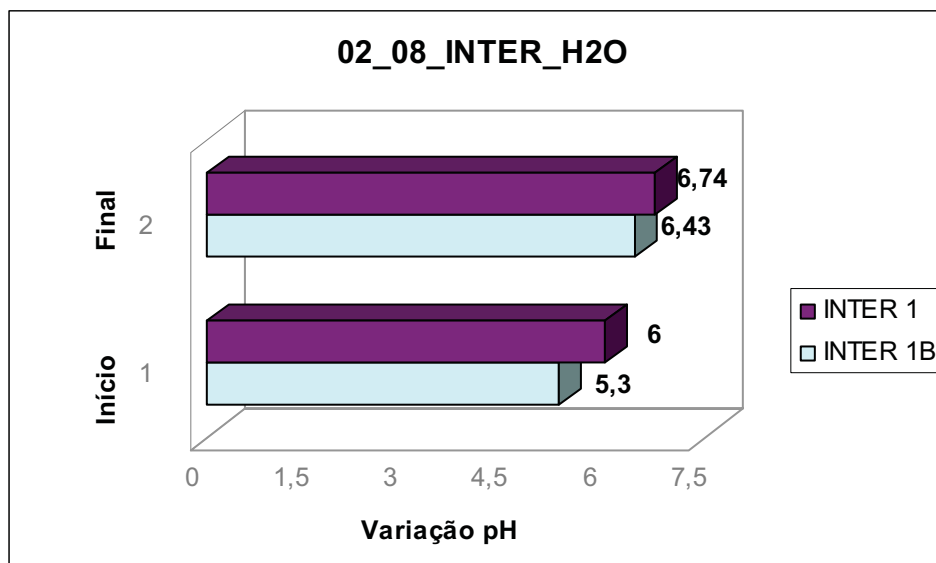


Figura 5.66: Variação do pH para a condição intermediária com água deionizada. Observa-se que os experimentos aumentaram seu pH após a finalização dos mesmos, para os dois experimentos.

Na condição supercrítica foi possível observar comportamento semelhante ao observado na condição anterior, em que o pH inicial estava ácido e teve um aumento, mas ainda continuando ácido após o experimento. Nas reações em que o pH inicial dos dois experimentos da mesma condição esteve mais próximo, o pH comportou-se de maneira semelhante. Ou seja, se o experimento como neste último caso, teve início com pH igual a 5,56 e 5,69 terminou com pH igual a 6,32 e 6,44, mantiveram praticamente a mesma variação, o que seria o ideal, uma vez que os experimentos eram iguais e não havia nenhuma outra variável que pudesse interferir (Fig. 5.67)

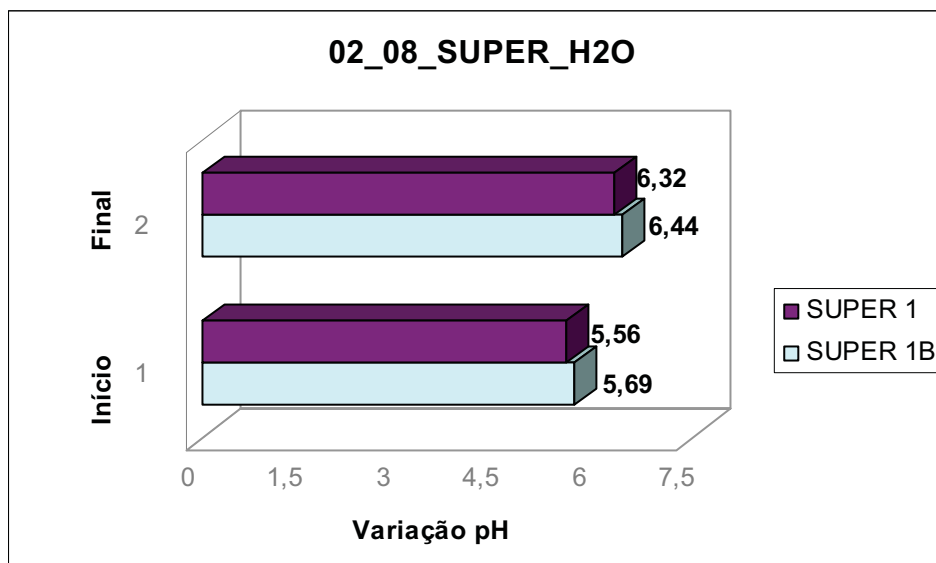


Figura 5.67: Variação do pH para a condição supercrítica com água deionizada, em roxo as variações evidenciadas no experimento intitulado super 1 e em verde claro, as variações na duplicata, intitulada super 1B

Com solução salina, o pH da condição campo não teve o mesmo comportamento que os experimentos com água deionizada até porque os experimentos denominados campo sal 1 e campo sal 1B iniciaram-se com mesmo valor de pH, 6,8 e ao final do experimento os dois apresentaram diminuição do pH, mas a diferença entre os dois foi mais acentuada, conforme fica visível na figura 5.68.

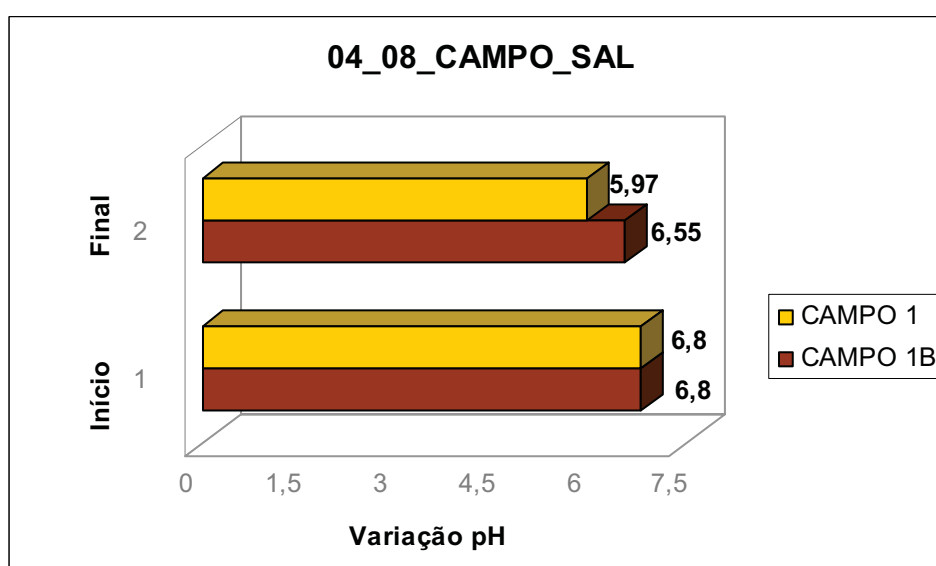


Figura 5.68: Variação do pH para a condição campo com solução salina. Observa-se em amarelo o experimento campo 1 e em marrom a duplicata. O pH inicial era o mesmo, e ao final a duplicata

apresentou menor diminuição em relação ao experimento campo1.

Na condição intermediária os experimentos também iniciaram-se com o mesmo valor de pH e os dois apresentaram diminuição do pH, e a primeira reação obteve uma variação maior (Fig. 5.69).

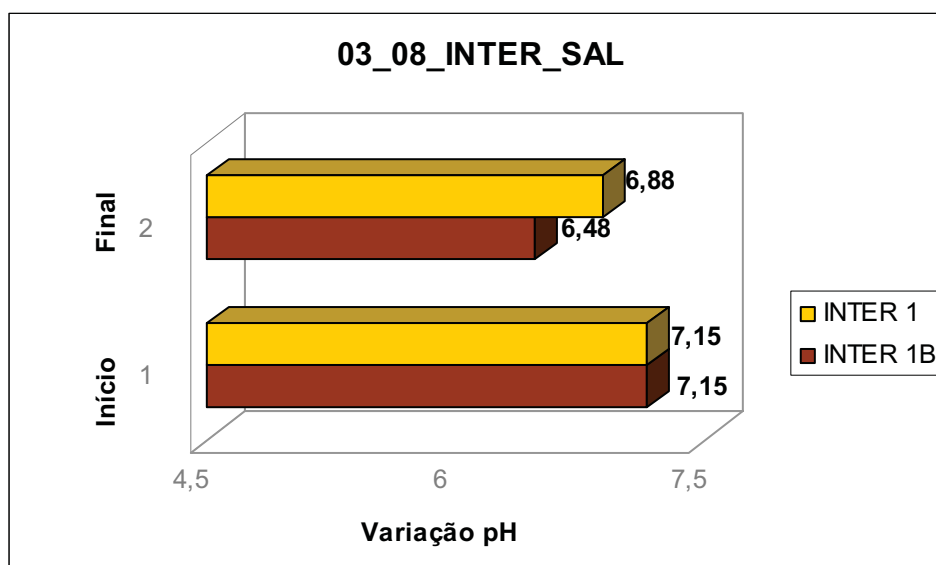


Figura 5.69:Variação do pH para a condição intermediária com solução salina, observa-se ao mesmo pH inicial para os dois experimentos e ao final a duplicata apresentou maior diminuição no pH.

Na condição supercrítica, é importante notar que cada experimento foi realizado com um tipo de rocha, como explicado em detalhes no item 5.3. No primeiro experimento realizado com amostras intituladas SE 03_08, iniciaram-se com pH básico e ao final do experimento estava ácido. Na duplicata realizada com amostras intituladas SE 04_08, iniciou-se o experimento com pH ácido e ao final do experimento continuava ácido, conforme a figura 5.70.

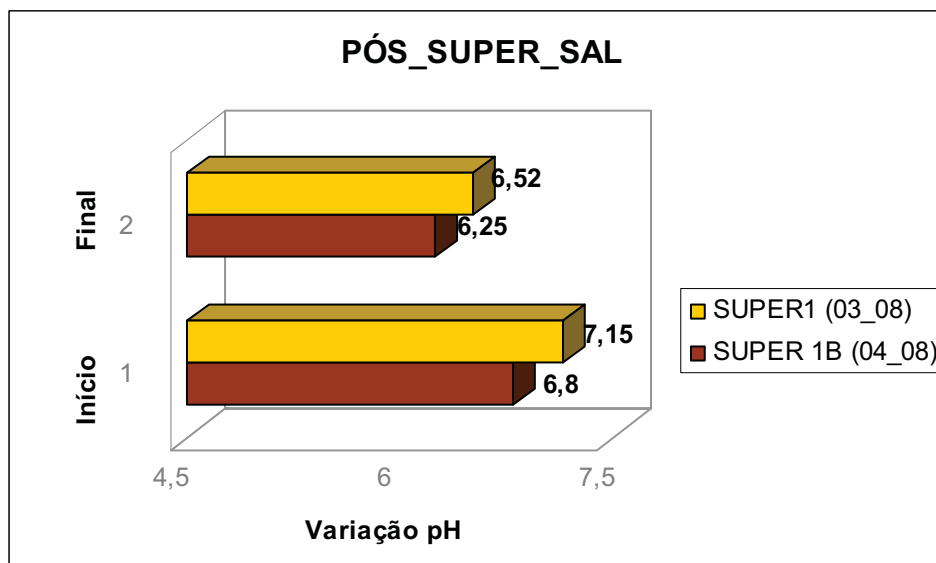


Figura 5.70:Variação do pH para a condição supercrítica com solução salina, observa-se que temos duas amostras de rochas diferentes, e pH iniciais diferentes.

A comparação deste parâmetro se torna complicado uma vez que as amostras eram diferentes e o pH inicial dos experimentos bem diferentes.

O que foi possível perceber após os estudos é que de uma maneira geral o pH das reações com água deionizada permanecem mais ácido do que os experimentos com solução salina e em decorrência da temperatura e pressão este também foi afetado, isto se deve ao fato de a solubilidade do CO_2 ser diferente para água deionizada e para solução salina.

5.3.5. Modelagem geoquímica de equilíbrio

A modelagem de equilíbrio foi realizada utilizando os dados da composição mineralógica da amostra SE 01_08, conforme maior detalhamento na tabela 5.8. As simulações foram realizadas nas três condições à que as amostras foram submetidas com água deionizada e com solução salina.

O mineral biotita não foi analisado porque não estava no banco de dados do programa. O percentual referente ao plagioclásio foi dividido entre albita (70%) e

anortita (30%). O cálculo realizado para transformar a porcentagem em número de mols foi o mesmo realizado no item 5.1.5, porém como a composição é diferente, fica mais claro o entendimento se observarmos o cálculo abaixo:

Exemplo:

Quartzo: 47,33%

$$\text{Massa amostra: } 4,0 \text{ g} \quad d = \frac{m}{V} \therefore 2,62 = \frac{m}{0,4733} \therefore m = 1,24 \text{ g}$$

Densidade: 2,62 g/cm³

Massa total de todos os constituintes seguindo mesmo raciocínio acima: **1,969 g**

$$\text{Massa relativa: } \frac{1,24 \text{ g}}{1,969 \text{ g}} \times 4,0 \text{ g} = 2,5190 \text{ g}$$

$$\text{Massa molar: } 60,08 \text{ g} \therefore 1 \text{ mol} \quad \frac{60,08 \text{ g}}{2,5190 \text{ g}}$$

$$x = 0,04192 \text{ mol}$$

O mesmo cálculo foi realizado para cada constituinte mineral e o número de mols pode ser visualizado na tabela 5.31. Os dados sobre a composição da água deionizada são os mesmos que os utilizados na tabela 5.4, seguido de laudo do laboratório presente nos anexos. Não foram analisados inicialmente alumínio, potássio e ferro, por isso os valores iniciais são zero. O valor de pH também condiz com o dado real da água deionizada medida no dia da realização do experimento. Os demais valores temperatura, pressão e volume de água são os valores utilizados nos experimentos. Assume-se que o dado sobre o volume do CO₂ seja o restante do volume do recipiente, retirando-se o volume ocupado pela água e o volume ocupado pela rocha, assim dos 100 mL, que é a capacidade total do vaso, o gás ocuparia 78 mL.

Os valores de *input* e *output* para simulações com água deionizada podem ser observados na tabela 5.31. Através destes é possível observar a precipitação, ou seja, aumento da concentração molar para o quartzo, muscovita e calcita para as condições intermediária e supercrítica. K-feldspato diminuiu a sua concentração inicial, significando que foi dissolvido parcialmente nas condições intermediária e supercrítica e totalmente dissolvido na condição campo. A calcita também foi

parcialmente dissolvida na condição campo, pois diminuiu sua concentração. Albita e anortita foram totalmente dissolvidas durante a simulação. E a esmectita foi totalmente dissolvida na condição campo e permaneceu praticamente constante.

Tabela 5.31: Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com água deionizada.

	Input	Output		
		CAMPO T: 50°C e P=65 bar	INTER T: 150°C e P=100 bar	SUPER T: 150°C e P=150 bar
pH	6,64	5,27	5,5	5,41
Composição mineralógica	Quartzo: 0,04192 mol	0,05032 mol	0,04643 mol	0,04746 mol
	K-feldspato: 0,003550 mol	0	0,001490 mol	0,000994 mol
	Albita: 0,000188 mol	0	0	0
	Anortita: 0,0000796 mol	0	0	0
	Esmectita: 0,000373 mol	0	0,0003518 mol	0,000335 mol
	Calcita: 0,001094 mol	0,00104 mol	0,001162 mol	0,00116 mol
	Muscovita: 0,00004745 mol	0,001502 mol	0,0008587 mol	0,001031 mol
Composição H2O DEIONIZADA	Sódio - Na ⁺ 0,082 ppm	281,3 ppm	220 ppm	223,2 ppm
	Cloreto - Cl ⁻ 0,064 ppm	0,064 ppm	0,064 ppm	0,064 ppm
	Magnésio - Mg ⁺² 0,012 ppm	409 ppm	23,2 ppm	41,6 ppm
	Cálcio - Ca ⁺² 1,02 ppm	270,2 ppm	24,5 ppm	29,24 ppm
	Potássio - K ⁺ 0 ppm	4243,2 ppm	2446,8 ppm	3085,7 ppm
	Alumínio - Al ⁺³ 0 ppm	0,000162 ppm	0,00454 ppm	0,00390 ppm
	Ferro - Fe ^{+2/+3} 0 ppm	470 ppm	26,7 ppm	47,76 ppm

Os valores resultantes da água deionizada mostraram aumentos de todos os componentes, com exceção do cloro que permaneceu constante para todas as condições. O pH diminuiu em todas as condições como em todas as simulações analisadas.

Na tabela 5.32 é possível perceber os minerais com índices de saturação positivo, significando que podem ser precipitados. Os maiores índices foram do mineral nontronita (K) e os menores índices observados foram para a siderita.

Tabela 5.32 Minerais com índices de saturação positivos para simulação com água deionizada

Mineral	Índice de saturação (SI)		
	CAMPO	INTER	SUPER
Andradita	x	10,75	10,54
Cronstedtita	12,61	20,47	20,75
Dolomita	1,72	1,74	1,91
Epídoto	x	3,85	3,66
Esmectita alto teor Fe-Mg	x	0,19	0,20
Hidróxido de ferro III (FeOH ₃)	3,71	5,92	6,08
Ferrita (Ca)	6,20	13,86	14,0
Ferrita (Mg)	7,32	15,33	15,65
Goetita	8,53	9,82	9,98
Hematita	18,15	21,4	21,72
Huntita	x	0,98	1,50
Magnesita	0,23	0,64	0,85
Magnetita	15,3	21,41	21,71
Minnesotatita	x	0,29	x
Nontronita (Ca)	18,66	17,44	21,70
Nontronita (H)	18,25	20,83	21,14
Nontronita (K)	18,89	21,33	21,64
Nontronita (Mg)	18,81	21,63	21,95
Nontronita (Na)	18,30	20,94	21,23
Siderita	0,81	1,36	1,51

x: não foi possível observar precipitação, SI negativo.

Na tabela 5.33 é possível observar os dados de modelagem referentes à solução salina. Desta maneira é possível perceber que o quartzo, calcita e muscovita precipitaram e K-feldspato, esmectita, anortita e albita foram dissolvidos, os primeiros parcialmente e os segundo totalmente.

Tabela 5.33: Dados utilizados na modelagem geoquímica para amostras com solução salina.

	Input	Output		
		CAMPO T: 50°C e P=65 bar	INTER T: 150°C e P=100 bar	SUPER T: 150°C e P=150 bar
pH	6,05	5,19	5,43	5,35

continua

Composição mineralógica	Quartzo: 0,04192 mol	0,0503 mol	0,0477 mol	0,0488 mol
	K-feldspato: 0,003550 mol	0	0,000834 mol	0,000266 mol
	Albita: 0,000188 mol	0	0	0
	Anortita: 0,0000796 mol	0	0	0
	Esmectita: 0,000373 mol	0	0,000372 mol	0,000372 mol
	Calcita: 0,001094 mol	0,001128 mol	0,001319 mol	0,001317 mol
	Muscovita: 0,00004745 mol	0,00150 mol	0,001068 mol	0,001258 mol
Composição Solução Salina	Sódio - Na ⁺ 3149 ppm	3381 ppm	3372 ppm	3374 ppm
	Cloreto - Cl ⁻ 7210 ppm	7228 ppm	7221 ppm	7224,7 ppm
	Magnésio - Mg ⁺² 427 ppm	836 ppm	428 ppm	429 ppm
	Cálcio - Ca ⁺² 333 ppm	439,2 ppm	41,76 ppm	45,9 ppm
	Potássio - K ⁺ 174 ppm	4412 ppm	3483,5 ppm	4223 ppm
	Sulfato - SO ₄ ⁻² 895 ppm	298 ppm (S)	298 ppm (S)	298 ppm (S)
	Carbonato - HCO ₃ ⁻ 79 ppm	-----	-----	-----
	Alumínio - Al ⁺³ 0 ppm	0,0002 ppm	0,0047 ppm	0,0041 ppm
	Ferro - Fe ^{+2/+3} 0 ppm	454 ppm	0,288 ppm	1,254 ppm

Já na tabela 5.34 é possível perceber os índices de saturação positivo para esta amostra com solução salina. A nontronita de cálcio apresentou índices mais significativos e a magnesita os mais baixos.

Tabela 5.34: Minerais com índices de saturação positivos para simulação com solução salina.

Mineral	Índice de saturação (SI)		
	CAMPO	INTER	SUPER
Andradita	x	6,48	7,06
Celadonita	x	0,25	0,04
Cronstedtita	12,12	12,01	13,90
Dawsonita	0,27	x	x
Dolomita	1,81	2,62	2,59
Epídoto	x	1,71	1,92
Hidróxido de ferro III (FeOH ₃)	3,58	3,78	4,34
Ferrita (Ca)	5,94	9,59	10,52
Ferrita (Mg)	7,15	11,94	12,85
Goetita	8,4	7,68	8,24
Hematita	17,89	17,13	18,24
Huntita	x	3,62	3,54

continua

Jarosita (Na)	7,02	x	x
Jarosita	13,5	11,11	13,12
Magnesita	0,23	1,53	1,50
Magnetita	14,93	15,05	16,55
Nontronita (Ca)	18,41	17,14	18,22
Nontronita (H)	18,0	16,56	17,67
Nontronita (K)	18,61	17,05	18,16
Nontronita (Mg)	18,58	17,50	18,58
Nontronita (Na)	18,38	17,01	18,09
Saponita (Ca)	x	1,14	0,5
Saponita (H)	x	0,55	x
Saponita (K)	x	1,06	0,44
Saponita (Mg)	x	1,50	0,85
Saponita (Na)	x	1,02	0,37
Siderita	0,69	x	x
Talco	x	0,9	0,28

x: não foi possível observar precipitação, SI negativo.

6. DISCUSSÃO

Os resultados dos experimentos com as amostras do poço A (pré-injeção) apresentaram diferenças entre os experimentos realizados com água deionizada e com solução salina. Os experimentos com água deionizada nas condições intermediária e supercrítica, apresentaram K-feldspato parcialmente dissolvidos. É possível perceber, por exemplo, pontos de dissolução nas amostras submetidas à condições mais extremas se comparada às amostras na condição campo, mesmo assim, não é possível afirmar que toda a dissolução ocorreu devido à passagem do fluido reativo (CO_2), uma vez que a análise petrográfica destas amostras mostram alguns K-feldspato parcialmente dissolvidos por processos naturais (pré-reação). A dissolução parcial de K-feldspatos pode ter sido gerada pela formação de ácidos orgânicos gerados com a entrada do óleo no reservatório (Prochnow et al, 2006). Outra hipótese é a passagem de água meteórica durante o soterramento. Para Morad et al (2000) a percolação de água meteórica pode causar a dissolução de silicatos detríticos como feldspatos e mica. A albitização dos K-feldspatos é outra hipótese, nesta ocorre a dissolução de K-feldspato e reprecipitação de albita, com formação de caulín como subproduto.

Nas análises do MEV das amostras reagidas com solução salina, apresentaram precipitação de halita (NaCl), o que é compreensível já que a solução que foram submetidas continha concentrações elevadas de sódio e cloro. Na condição campo observou-se quantidades relativamente maiores de K-feldspato parcialmente dissolvidos se comparada à condição campo com água deionizada. Este fato, mesmo considerando que as análises no MEV são semi-quantitativas, é um indício, que parte dessa dissolução pode ter sido gerada pelo CO_2 durante os experimentos. As caulinitas apareceram em praticamente todas as análises realizadas no MEV com as amostras deste poço e ao analisar o hábito e ocorrência destas não foi possível chegar à conclusão de que tivesse modificado a sua

estrutura durante os experimentos como, por exemplo, a formação do polimorfo de mais alta temperatura, ou que fossem geradas no reator, ainda que em condições úmidas a dissolução de aluminossilicatos detríticos é acompanhada por precipitação de caulinita (Morad et al, 2000), neste caso dissolução do K-feldspato pode ter favorecido a precipitação de caulinita.

As análises da água deionizada antes e após dos experimentos do poço A mostraram aumento de todas as concentrações de íons, principalmente de sódio e cloro. O sódio pode ser explicado pela dissolução parcial de minerais como a esmectita ou da albita. O aumento nas concentrações de cloro é inesperado, porém pode ter sido causado pela dissolução de cimentos evaporíticos, comum em rochas formadas em ambientes desérticos, como a Formação Sergi (Sonnenfeld, 1979). Estes minerais são dificilmente identificados por petrografia óptica, pois por ser um mineral muito solúvel, os mesmos normalmente são dissolvidos durante a confecção da lâmina. Eggenkamp et al. (1995) concluíram que o cloro pode ser considerado um indicador de ciclos evaporíticos ao ser analisado como isótopos estáveis, fato este que atenta para a formação de evaporitos e para o aumento da concentração de cloro na solução resultante. Outros elementos apresentaram aumento na concentração final, significando que foram dissolvidos da rocha, ferro e estrôncio poderiam ter sido dissolvidos dos silicatos (como mica, feldspato e calcita); potássio do K-feldspato e cálcio da calcita e do plágioclásio.

As análises com solução salina mostraram comportamento semelhante ao da água deionizada. Consideráveis aumentos na concentração de cloro e sódio também foram observados em quase todos os experimentos, a explicação para este fato pode ser a dissolução de albita e de esmectita para o sódio e a dissolução de cimentos evaporíticos para a concentração de sódio e cloro, já que nenhum outro mineral pode ser relacionado ao fato de a concentração de cloro ter aumentado. Nestes experimentos ainda houve precipitação do sulfato que pode ter sido precipitado como gipsita, já que sua concentração diminuiu após os experimentos e também a concentração de cálcio. Esta última, além de estar relacionada à precipitação de gipsita poderia ainda estar relacionada com precipitação de calcita, porém salienta-se que não foi observado nenhum cristal de calcita nas análises do MEV nos experimentos com amostras do poço (A). Isto pode ser explicado pelo fato

da rocha, conforme a mineralogia inicial, não apresentar fontes suficientes de cálcio para dissolver e reprecipitar como calcita.

Um resumo das interações que ocorreram entre rocha e solução nas condições experimentais com água deionizada pode ser visto na figura 6.1. Nesta é possível perceber uma simplificação das interações ocorridas no sistema, identificando que todos os minerais indicados com setas que saem da rocha foram dissolvidos em todas as condições experimentais e nenhum foi precipitado (com exceção do alumínio na condição supercrítica, mas como a variação foi muito pequena (zero para 0,08 ppm), foi desconsiderado). Já na figura 6.2 (a) e (b) podemos perceber as interações que ocorreram nos experimentos com solução salina nas condições campo e supercrítica, os resultados dos experimentos da condição intermediária foram semelhantes aos da condição supercrítica por este motivo não estão mostrados na figura. Do lado esquerdo da figura podemos observar em círculos os íons que diminuíram de concentração após os experimentos, indicando a possível precipitação em novas fases minerais e em quadrados os íons que foram dissolvidos da rocha durante os experimentos, nos losangos aparecem os íons que precipitariam no experimento da condição e dissolveram na duplicata ou vice versa.

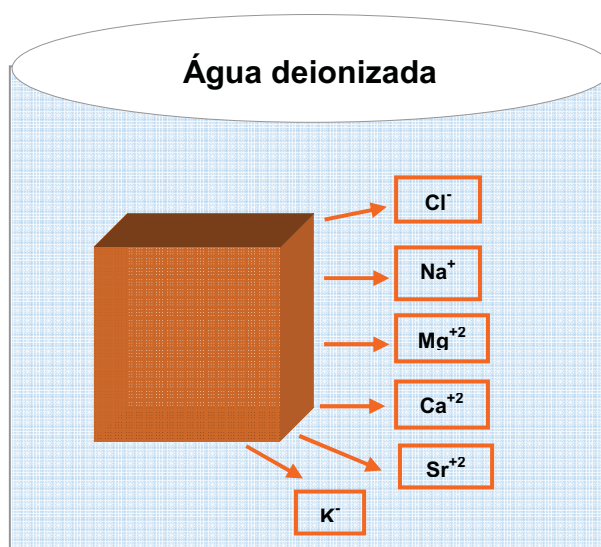


Figura 6.1 Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço A durante os experimentos com água deionizada. Foi observado mesmo comportamento em todas as condições. Observa-se nos quadrados os íons que seriam postos em solução e nos círculos os íons que seriam

precipitados em novas fases minerais incorporados à rocha ou simplesmente reprecipitados.

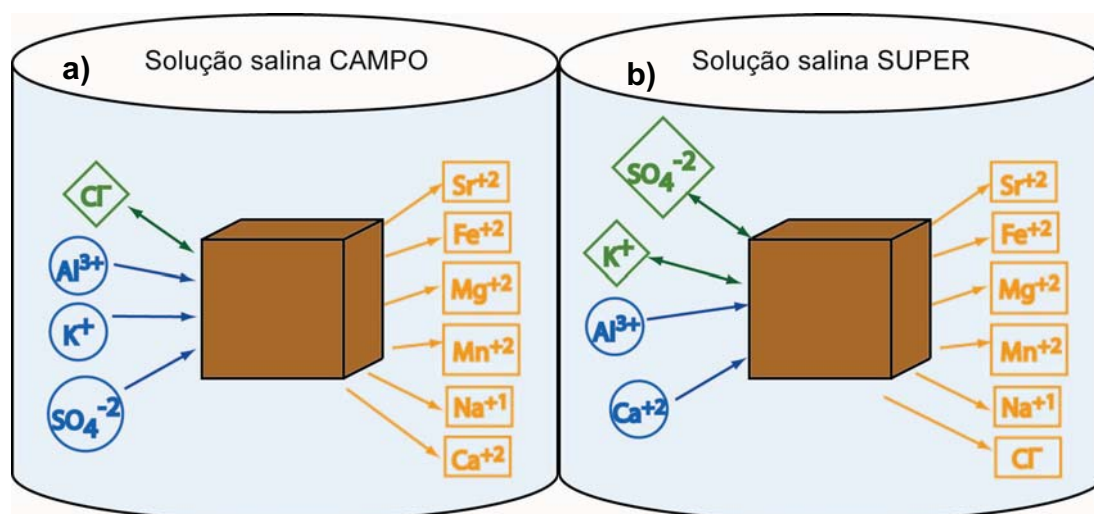


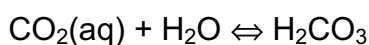
Figura 6.2 Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço A durante os experimentos com solução salina. Observa-se em (a) e (b) nos quadrados os íons que seriam postos em solução e nos círculos os íons que seriam precipitados em novas fases minerais incorporados à rocha ou simplesmente reprecipitados, os losangos indicam os íons que precipitaram em uma condição e dissolveram na duplicata desta condição ou vice e versa.

O pH preferencial é outro fator importante para ocorrer a formação de calcita. Para Pokrovsky et al. (2005) não é possível prever uma taxa para formação de calcita em função do pH e da pressão de CO_2 para $\text{pH} \leq 9$. Os autores desenvolveram um estudo para prever o comportamento de carbonatos em situações de pH ácido ($3 < \text{pH} < 4$), porém, para a calcita não foi possível prever um comportamento, sendo necessário prévio conhecimento na hidrodinâmica do fluido. Ainda com relação à formação de calcita, outro fator não menos importante deve ser citado para os experimentos com solução salina. O potencial inibidor do sulfato na precipitação de calcita (Mucci et al, 1989). A presença de sulfato na solução representa uma diminuição de aproximadamente 40% na taxa de dissolução da calcita (Sjöber, 1978; Glendhill et al., 2006). Desta maneira, indicam-se alguns fatores que podem ter contribuído para a não formação de carbonatos durante os experimentos com estas amostras.

O comportamento do pH foi semelhante nos experimentos. Pode-se dizer que de uma maneira geral o pH diminuiu em quase todos os experimentos com água deionizada e com solução salina. Nos experimentos com água deionizada essa variação foi mais evidente se comparada à diminuição nos experimentos com

solução salina. Isto pode ser comprovado pela solubilidade do CO₂ em água deionizada ser maior do que em soluções salinas e maior ainda do que em soluções hiper salinas. Pressão e temperatura também afetam esta solubilidade, para uma mesma temperatura em torno de 100 °C a solubilidade aumenta conforme aumenta a pressão (Duan et al., 2003).

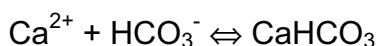
As possíveis reações químicas induzidas pela injeção de CO₂ e dissolução do mesmo ocorrem conforme as reações a seguir. Inicialmente, a dissolução provoca uma acidificação do meio através da formação do ácido carbônico:



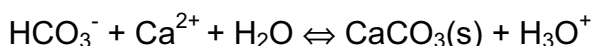
O ácido carbônico se dissocia, gerando íons bicarbonato:



Caso haja dissolução de minerais da rocha e incorporação deste na solução poderá haver complexação de cátions como Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ e etc com o bicarbonato:



Em pH adequado (7 < pH < 14), ocorrerá precipitação de carbonatos. Desta maneira o carbono será armazenado em uma forma sólida (Gunter et al., 1997):



Poderia ter ocorrido carbonatação com os íons presentes na solução ou os dissolvidos da rocha, porém não foi observada formação de carbonatos nas amostras do poço A.

A metodologia não permite medições de pH durante o experimento, o que na verdade prejudica a avaliação final, pois não se sabe em que pH o experimento estava antes da despressurização final e mesmo que esta tenha sido lenta, possivelmente parte do CO₂ que estava dissolvido foi liberado, aumentando assim o pH. Desta forma, acredita-se que o pH durante o experimento, ou seja, dentro do reator, na pressão e temperatura determinadas na metodologia estivesse mais ácido

do que de fato comprovado no final dos experimentos. A relação entre a depressurização e conseqüente subida do pH não ficou clara, pois poderia ser comparado analisando o tipo de depressurização realizada em cada experimento. Porém, seria possível comparar se o pH inicial fosse o mesmo para duas condições, mas nos experimentos com solução salina em que o pH inicial foi o mesmo, a depressurização também foi a mesma, lenta, portanto, não é possível afirmar que a depressurização aumente ou diminua o pH. Um estudo cinético mais apurado, com medições de pH durante a reação seria importante para verificar as modificações que ocorrem no decorrer do experimento.

A modelagem geoquímica mostrou as fases que poderiam precipitar e as fases que poderiam dissolver no equilíbrio estabelecido entre as fases. O comportamento geral para as três condições estudadas com água deionizada e com solução salina foi a dissolução total da albita e da anortita, a dissolução total da esmectita na condição campo e parcial nas outras, a dissolução total do K-feldspato também na condição campo e parcial na intermediária e supercrítica. Muscovita e quartzo foram precipitados e a calcita foi dissolvida na condição campo com água deionizada e precipitada nas demais condições, e precipitada em todas as condições das simulações com solução salina. A figura 6.3 e 6.4 representam estas interações de maneira mais clara e resumida.

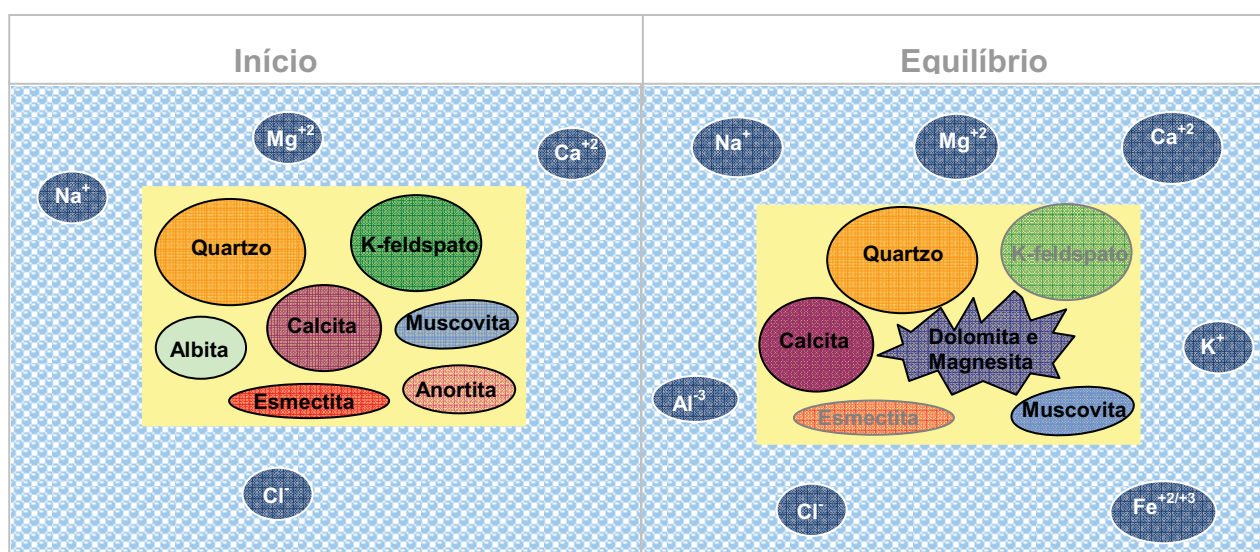


Figura 6.3 Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço A nas simulações com água deionizada. Pode-se observar que no início havia os minerais indicados dentro do quadrado

amarelo, representando a rocha, e os íons dissolvidos em solução, após o equilíbrio, albita e anortita não aparecem porque foram totalmente dissolvidas; esmectita e K-feldspato aparecem mais fracos porque foram parcialmente dissolvidos; dolomita e magnesita aparecem como possíveis precipitações. Calcita e muscovita não dissolveram e ainda aumentaram a massa representada pela cor mais escura. E quartzo permaneceu praticamente constante. Os íons aumentaram a concentração, representado pelo aumento no tamanho de seu círculo azul, cloro ficou constante. Ferro, potássio e alumínio foram dissolvidos da rocha.

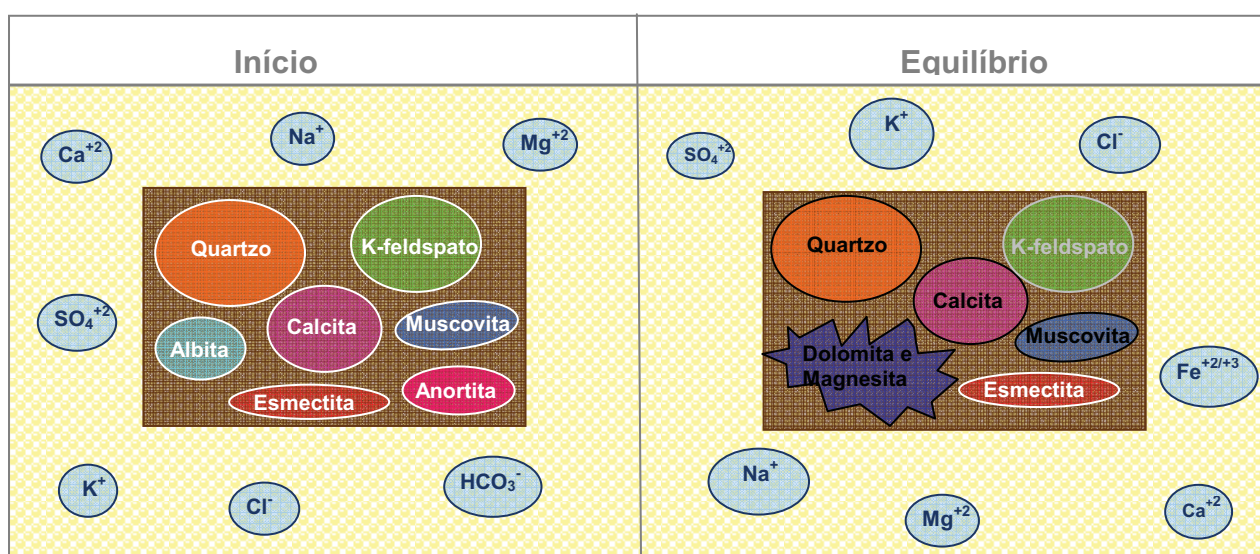


Figura 6.4: Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço A nas simulações com solução salina. Pode-se observar que no início havia os minerais indicados dentro do quadrado marrom claro, representando a rocha, e os íons dissolvidos em solução, após o equilíbrio, albita e anortita não aparecem porque foram totalmente dissolvidas; K-feldspato aparece mais fraco porque foi parcialmente dissolvido; Esmectita, quartzo, calcita e muscovita aparecem mais fortes porque não dissolveram e ainda aumentaram de concentração; dolomita e magnesita aparecem como possíveis precipitações. Os íons aumentaram a concentração, representado pelo aumento no tamanho de seu círculo azul claro, cloro ficou constante. Sulfato e cálcio diminuíram sua concentração representada pela diminuição de seu círculo. Ferro foi proveniente da dissolução de minerais da rocha.

As simulações apresentaram variação de pH coerente com o encontrado nos experimentos, porém esperava-se variações mais bruscas de pH (Wigand et al., 2008). A variação apresentada pelo modelo também apresentou variações pequenas de pH, porém deve-se considerar que o pH demonstrado no programa é também o pH de equilíbrio, após ocorridas todas as interações com as fases, estabelece-se o novo pH. Desta maneira, através do modelo não há como ter certeza da variação do pH em momentos diferentes do experimento. Ressalta-se

que o modelo não considera quaisquer interações com o reator, possíveis vazamentos ou trocas com o meio, sendo considerado um sistema fechado.

As amostras do poço B foram realizadas somente análise petrográfica, MEV e modelagem geoquímica de equilíbrio, portanto estas amostras só serviram como um comparativo para verificar semelhanças entre as amostras experimentadas e estas que já sofreram processo de injeção na prática. A tabela 6.1 é um resumo dos resultados encontrados em todas as amostras bem como os da modelagem geoquímica de equilíbrio.

Através da tabela resumo (6.1) é possível perceber que a primeira amostra apresenta uma granulometria maior se comparada às outras e também apresenta uma boa porosidade, inclusive com grãos totalmente dissolvidos (porosidade móldica), esta alta porosidade pode ter sido causada pelo CO₂ que percolou no reservatório. A primeira amostra apresenta ainda uma grande quantidade de calcita microcristalina que pode ser uma evidência de precipitação no reservatório. Este tipo de textura, não observada nas amostras pré-injeção, é caracteristicamente relacionada a precipitação por interação com CO₂, ou seja, por armazenamento mineral (Soong et al., 2004; Bateman et al., 2005; Kaszuba et al., 2003; Ketzer et al., 2009) ocorrido pela injeção de CO₂. A segunda apresenta uma porcentagem maior de quartzo o que pode ter contribuído para que diminuísse a porosidade do reservatório. Apresenta também uma porcentagem bem menor de calcita. A terceira atenta para o fato de a porosidade diminuir muito por causa da cimentação através da calcita poiquilotópica, infiltrada entre os grãos e diminuindo assim a porosidade da amostra. A ocorrência de calcita poiquilotópica é natural, logo não está relacionada às injeções de CO₂. A última amostra apresenta uma maior porosidade em decorrência da dissolução da calcita poiquilotópica.

Tabela 6.1: Resumo dos resultados das amostras do poço B

Amostra	Composição mineralógica	Porosidade	Granulometria	MEV	Modelagem Geoquímica
SE_29_08	Quartzo – 46,22% K-feldspato – 15,87 % Plagioclásio – 1,86% Muscovita - 0,46% Biotita – 0,33% Calcita micro. – 11,18% Esmectita – 6,99 %	14,01% Porosidade médica	Grossa a média	Calcita	
SE_30_08	Quartzo – 65,62% K-feldspato – 15,64 % Plagioclásio – 0,66% Calcita micro. – 1,65% Siderita – 0,33% Hematita – 2,66% Esmectita – 5,65 %	7,65%	Média a fina	Disolução ou albitização de K-feldspato	
SE_31_08	Quartzo – 55,98% K-feldspato – 16,33 % Muscovita - 0,33% Biotita – 0,33% Calcita poiqui. – 18,32% Caulinita – 0,33% Hematita – 0,66% Esmectita – 2,32 %	5,33%	Média	Não foi realizado para esta amostra	
SE_34_08	Quartzo – 61,99% K-feldspato – 9,66 % Plagioclásio – 1,00% Muscovita - 0,66% Biotita – 0,33% Calcita poiqui. – 3,33% Esmectita – 7,33 %	14,98%	Fina	Dissolução de K-feldspato	

Legenda: KF - K-feldspato; Alb - Albita; An – Anortita; Esm – Esmectita; Mus – Muscovita; Cal – Calcita; Qtz – Quartzo; He – Hematita; Sid – Siderita e Cau –Caulinita. Fundo azul representando simulações com água deionizada e em amarelo com solução salina. Com círculos minerais que precipitaram; com forma irregular minerais que dissolveram; em preto íons que aumentaram concentração; em vermelho que aumentaram em uma ou outra condição e diminuíram nas demais; em verde que somente diminuíram concentração.

Na tabela 6.1, a coluna que abrange os resultados de modelagem geoquímica podemos perceber que um comportamento padrão não pode ser evidenciado para todas as amostras, mas na maioria delas o K-feldspato, o plagioclásio e a esmectita foram dissolvidos, e conseqüentemente aumentando as concentrações de íons correspondentes nas soluções resultantes das simulações. Como não se realizou experimentos com estas amostras não é possível comparar os dados das simulações e sim somente interpretá-los como foi feito no item 5.2.

Observações importantes podem ser feitas a partir das análises nestas amostras que já estão sob injeção. Uma delas é que mesmo após alguns anos de injeção, não foi percebida perda da permeabilidade do reservatório pela formação de carbonatos, já que a ocorrência da calcita poiquilotópica não está associada às injeções. A integridade mineralógica do reservatório pode ser comprovada com poucos indícios de dissolução dos minerais em decorrência da precipitação de fases minerais também estáveis.

As análises no MEV das amostras do poço C, pós-injeção, sem reação apresentaram: dissolução e albitização de K-feldspato, dissolução de plagioclásio, caulinitas e argilominerais, possivelmente esmectita. Porém, nas reações com água deionizada foram observadas, além dos minerais citados acima, a formação de carbonato de cálcio, (calcita) em duas condições reacionais, campo e supercrítica. Nas amostras reagidas com solução salina não foram observadas nenhuma precipitação de carbonato. Porém, como neste poço já foram realizadas injeções de CO₂ por vinte anos, a formação dos carbonatos não pode ser totalmente referida ao experimento, mesmo que não tenha sido observado carbonato nas amostras sem reação não é possível afirmar que a formação de calcita ocorreu na autoclave. Também não foi observada mudança no hábito das caulinitas ou caulin com textura blocosa, indicando formação de polimorfo de alta temperatura (dikita), evidência que comprovaria a precipitação destas no reator. As amostras do poço A mostraram resultados parecidos com as análises das amostras do poço B, como a dissolução ou albitização de K-feldspato, caulinitas, esmectita. Entretanto nas amostras do poço A houve precipitação de halita durante os experimentos e no poço C houve precipitação de calcita. Estas diferenças que atentam para a não formação de calcita em nenhum experimento do poço A podem ser explicadas pela presença de

óleo impregnado nas amostras do poço A. A presença de óleo poderia ter prejudicado a interação do CO_2 com a rocha uma vez que a fase orgânica imiscível (óleo e gás) recobre total ou parcialmente a superfície dos grãos. Este fenômeno é conhecido como "molhabilidade" (do inglês *wettability*) (Crocker et al., 1988), e pode ser influenciado por uma série de fatores tais como a composição química do óleo, composição e pH da fase aquosa, mineralogia do reservatório, pressão e temperatura. Alterações nestes fatores podem determinar uma maior ou menor afinidade da fase orgânica pela superfície do mineral, alterando, portanto a cinética de dissolução e precipitação (Barclay & Worden, 2000). Estudos mais criteriosos sobre a molhabilidade com as fases presentes nos experimentos não foram realizados, e ficam aqui a critério de sugestão para trabalhos posteriores.

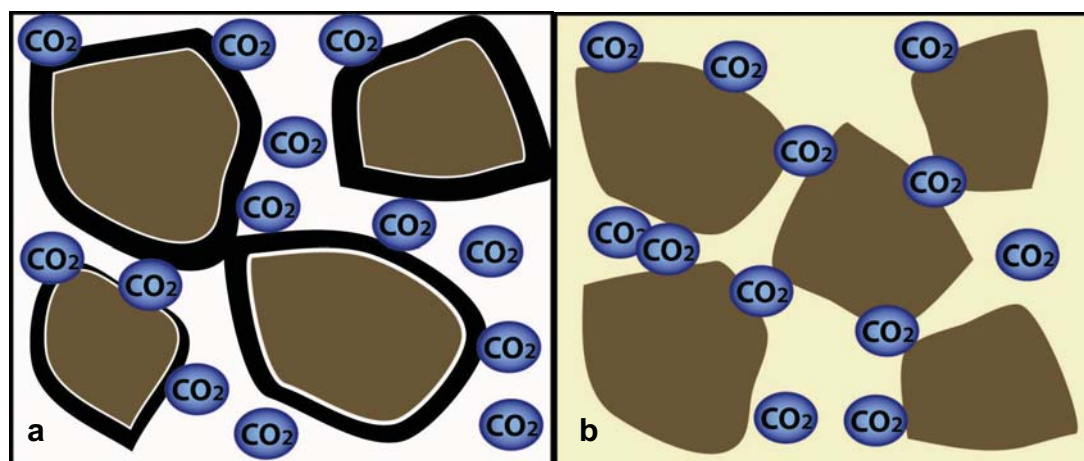


Figura 6.4: Esquema representando a molhabilidade em campos de petróleo (a) e em aquíferos salinos (b) e a diferença de interação entre o CO_2 em contato com o óleo e com a solução salina para o caso dos aquíferos.

A análise das soluções resultantes dos experimentos com amostras de rocha do poço C também demonstraram aumentos consideráveis na concentração de cloro, tanto para a água deionizada como para solução salina, que podem ser explicados pela alternativa proposta para as amostras do poço A, os cimentos evaporíticos. Porém, para as amostras com solução salina ainda podemos citar a hipótese estudada por Kaszuba (2003) que constatou aumentos significativos de cloro nas soluções resultantes dos seus experimentos. O CO_2 em condições supercríticas dessecaria a solução salina a 200°C e 200 bar enriquecendo a solução com íons Cl^- . Mesmo que as condições estudadas neste trabalho não tenham sido as mesmas, o CO_2 ao entrar em contato com a solução salina fez-la dessecar, ou

seja, tornou parte da solução seca e precipitando cloro, depois de alcançado o equilíbrio, esse cloro voltou a fazer parte da solução, mas como o volume inicial da solução diminuiu, a concentração destes íons aumenta.

Essa hipótese não anula a anterior, dos cimentos evaporíticos, uma vez que foi constatado aumento de cloro durante todas as condições com as amostras dos dois poços (A e C). Sendo que com água deionizada não entraria nesta última hipótese porque a concentração inicial de cloro era muito pequena e mesmo assim apresentou aumentos significativos. Um ponto importante é que os experimentos sob condições mais extremas o aumento de cloro foi mais significativo do que em outras.

Ainda cálcio, magnésio, potássio e sódio apresentaram aumentos significativos nas amostras estudadas, entendendo que estes podem ter sido originalmente dissolvidos pela dissolução dos minerais da rocha. O cálcio apresentou aumentos mesmo nas condições que foram observadas precipitação de calcita, sendo mais uma evidência de que pode ter havido dissolução de carbonatos ou outros minerais com cálcio durante os experimentos e reprecipitação de calcita. O potássio pode ser o resultado da dissolução do K-feldspato. Um resumo das interações que ocorrem nos experimentos com esta amostra de rocha com água deionizada pode ser observado na figura 6.5.

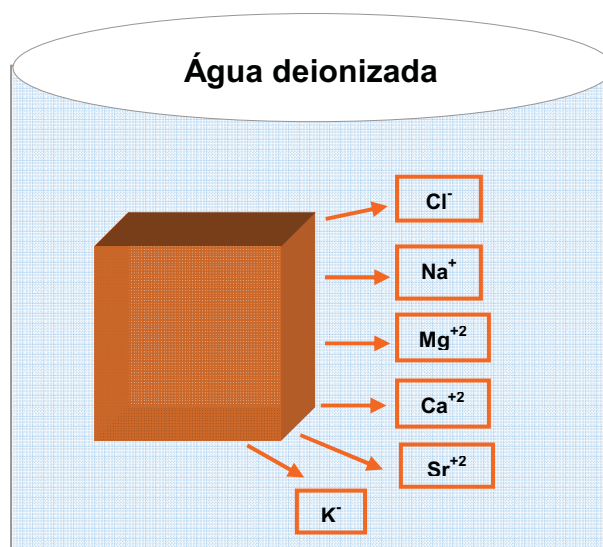


Figura 6.5. Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço C durante os

experimentos com água deionizada. Observa-se nos quadrados os minerais que seriam dissolvidos, para a água deionizada todos os minerais foram dissolvidos.

Já na figura 6.6 é possível perceber a representação do que ocorreu nos experimentos com solução salina na condição supercrítica. As demais condições não estão representadas porque a condição campo apresentou resultados iguais ao da água deionizada e a condição intermediária apresentou resultados semelhantes ao da condição supercrítica representada na figura 6.6. Sulfato e alumínio precipitaram e/ou dissolveram durante os experimentos da condição supercrítica.

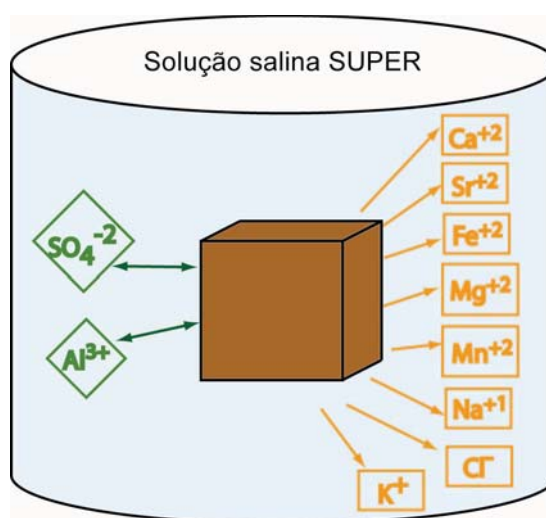


Figura 6.6. Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço C durante os experimentos com solução salina para a condição supercrítica. Observa-se nos quadrados os íons que seriam dissolvidos e nos losangos os íons que precipitaram em uma condição e dissolveram na duplicata desta condição ou vice e versa.

As variações no pH foram muito semelhantes às variações que ocorreram na amostras do poço A. Uma regra geral é que como a solubilidade do CO_2 é maior em água deionizada do que em solução salina, o pH dos experimentos com água deionizada manteve-se mais ácido pela maior solubilização do CO_2 neste meio. Conforme foi dito acima, esperava-se uma variação maior de pH durante os experimentos, o que não foi observado e também não foi possível prever uma relação entre a depressurização e o aumento do pH, pois nos experimentos das condições campo e intermediária em que o pH inicial foi o mesmo, a depressurização efetuada também foi a mesma. Todas as considerações realizadas para as amostras do poço A podem ser feitas para este poço (C).

Os estudos de modelagem numérica de equilíbrio mostraram-se praticamente padrão em relação à amostra do poço A, isto se deve ao fato de que a mineralogia inicial das rochas era muito semelhante, o que levou aos mesmos resultados encontrados para água deionizada. É possível entender melhor as interações que ocorreram através das figuras 6.7 e 6.8.

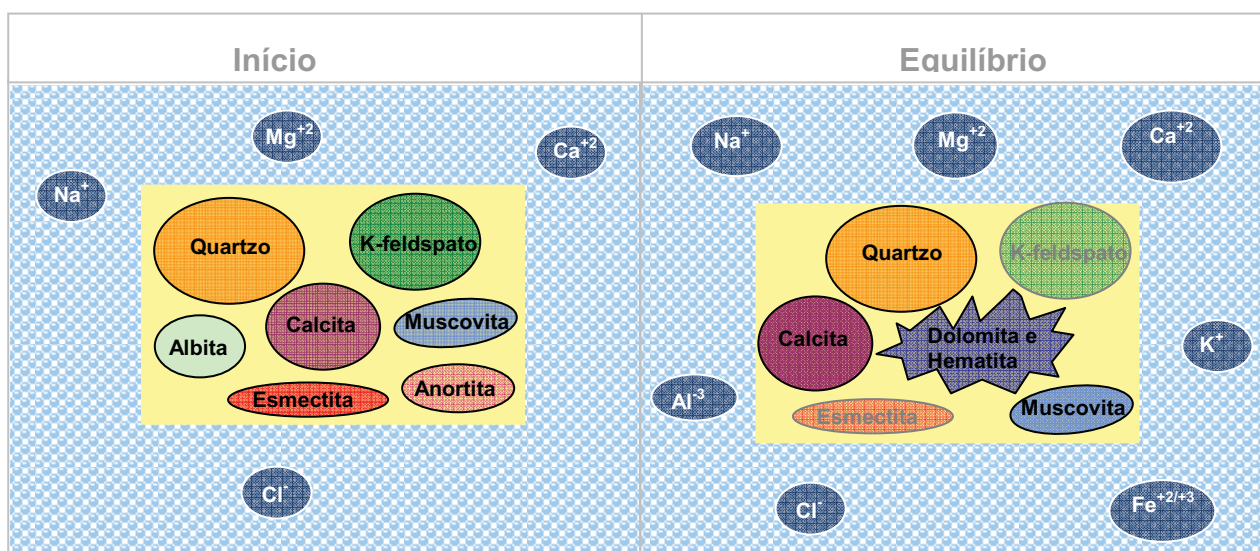


Figura 6.7 Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço C nas simulações com água deionizada. Pode-se observar que no início havia os minerais indicados dentro do quadrado amarelo, representando a rocha, e os íons dissolvidos em solução, após o equilíbrio, albita e anortita não aparecem porque foram totalmente dissolvidas; esmectita e K-feldspato aparecem mais fracos porque foram parcialmente dissolvidos; dolomita e hematita aparecem como possíveis precipitações. Calcita e muscovita não dissolveram e ainda aumentaram de concentração representada pela cor mais escura. E quartzo permaneceu praticamente constante. Os íons aumentaram a concentração, representado pelo aumento no tamanho de seu círculo azul, cloro ficou constante. Ferro, potássio e alumínio foram dissolvidos da rocha.

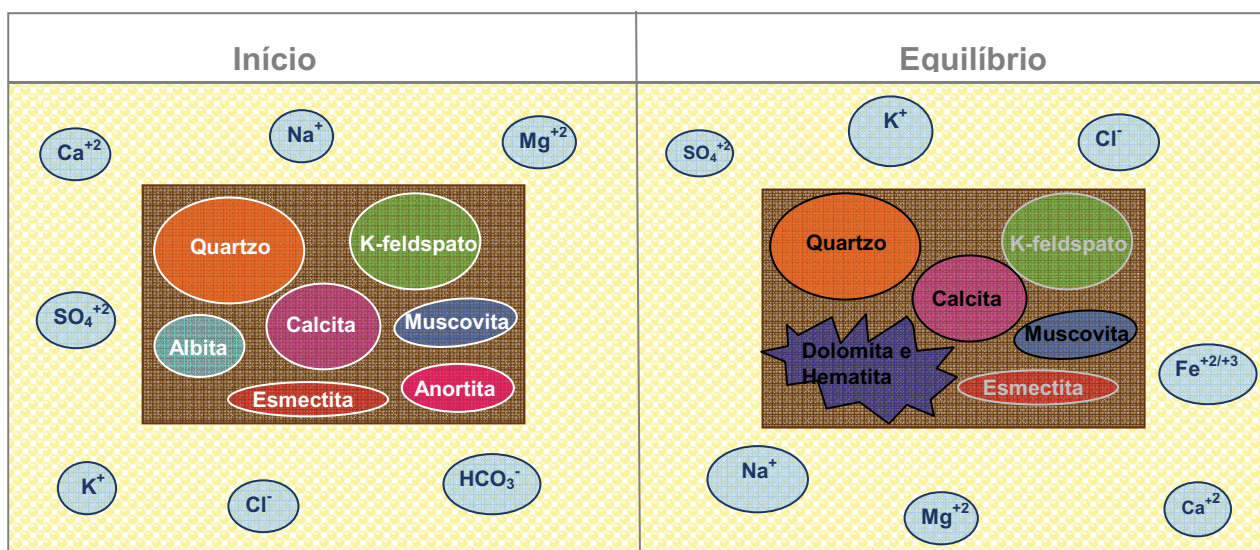


Figura 6.8: Resumo das interações que ocorreram com as amostras do poço C nas simulações com solução salina. Pode-se observar que no início havia os minerais indicados dentro do quadrado marrom claro, representando a rocha, e os íons dissolvidos em solução, após o equilíbrio, albita e anortita não aparecem porque foram totalmente dissolvidas; K-feldspato e esmectita aparece mais fracos porque foi parcialmente dissolvidos; quartzo, calcita e muscovita aparecem mais fortes porque não dissolveram e ainda aumentaram de concentração; dolomita e hematita aparecem como possíveis precipitações. Os íons aumentaram a concentração, representado pelo aumento no tamanho de seu círculo azul claro, cloro ficou constante. Sulfato e cálcio diminuíram sua concentração representada pela diminuição de seu círculo. Ferro foi dissolvido da rocha

A variação do pH nas simulações foi muito próxima das variações encontradas nos experimentos. Ainda que também para estas amostras esperava-se variações maiores de pH, o pH demonstrado no modelo é o pH de equilíbrio, após ocorridas todas as interações com as fase, porém o modelo não considera eventuais trocas com o meio o que poderia, no caso da despressurização, aumentar o pH e diminuir a acidez do meio. Desta maneira, através do modelo não há como ter certeza da variação do pH em momentos diferentes do experimento.

Após analisarmos cada uma das amostras estudadas é possível perceber que as amostras do poço pré-injeção (A) e as amostras do poço pós-injeção (C) apresentaram comportamentos semelhantes frente ao CO₂, embora somente a última tenha evidenciado a formação de carbonato, e a primeira precipitação de halita, é possível traçar comparativos no sentido de que as duas amostras apresentaram dissoluções de K-feldspato e aglomerados de caulinita. E se compararmos com as amostras do poço B, percebemos que somente uma delas apresenta formação de carbonatos suficientemente alta, a terceira amostra estudada, intitulada SE_31_08, porém este fato não está relacionado com as injeções de CO₂ realizadas pela PETROBRAS, sendo uma ocorrência natural. A amostra intitulada SE_29_08 apresenta uma maior quantidade de calcita, sendo que esta, pela textura da mesma, pode ser considerada uma evidência da formação dos mesmos pela injeção com CO₂ injetado. Porém, tem-se que considerar que a PETROBRAS já injeta CO₂ no reservatório estudado desde 1991, o que possivelmente influi na quantidade de carbonatos formados uma vez que o volume injetado até hoje é muito maior do que o utilizado durante os experimentos. Outra explicação para este fato é que o reservatório não apresenta na sua composição

mineralógica fontes ricas de cálcio ou magnésio para dissolver e precipitar na forma de carbonatos. Por outro lado, como se injetou grandes quantidades de CO_2 e mesmo experimentalmente em proporções menores e não se tenha observado significativas mudanças no reservatório, significa que a integridade mineralógica deste reservatório é muito boa, pois o CO_2 não afetou de forma danosa o reservatório. Ou seja, analisando as amostras do poço A, B e C em nenhuma das amostras foi detectado mudanças consideráveis na composição mineralógica então preliminarmente é possível afirmar que o CO_2 não afetou negativamente este reservatório, pelo contrário, após as injeções de CO_2 foram observadas aumento da pressão do reservatório e as taxas de recuperação objetivadas foram alcançadas (Lino, 2005).

Pode-se inferir que não ocorreu armazenamento mineral, porém ocorreu aprisionamento iônico, conforme mostra a figura 6.9. Para Bachu et al. (2007) o aprisionamento mineral necessita de um longo período de tempo para ser concretizado e pode ser quase negligenciado durante o período da injeção e alguns séculos após ocorrer esta.

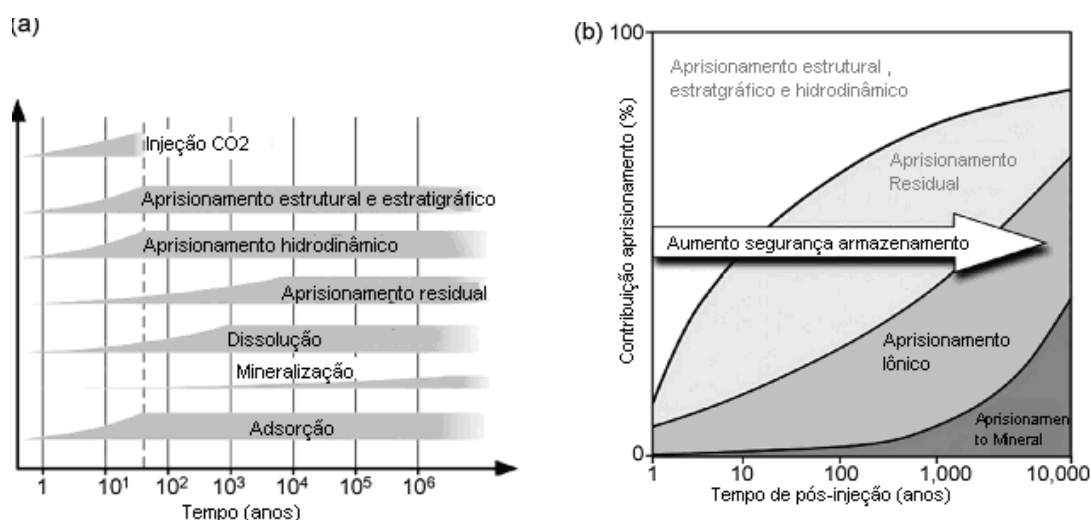


Figura 6.9: Formas de aprisionamento e a dependência do tempo envolvido no processo. (a) tipos de aprisionamento por tempo e (b) segurança envolvida no processo (Modificado de Bachu et al., 2007)

Entretanto o aprisionamento iônico e o mineral são mecanismos importantes para aumentar a segurança do armazenamento geológico de CO_2 depois de

cessado o período de injeções de CO₂. Fato este que contribui com o observado durante os experimentos e as análises, pois mesmo as amostras do poço B e C que já sofreram injeções não foi possível observar muitas evidências do aprisionamento mineral.

7. CONCLUSÃO

Após a realização dos experimentos com as amostras de dois poços diferentes e sob três condições e também a realização de análises com amostras do poço B, as conclusões acerca dos resultados encontrados estão abaixo relacionadas.

Nas amostras do poço A, nas quais não foram realizadas injeções de CO₂, foi possível observar que houve precipitação de halita (visualizada no MEV), para os experimentos com solução salina e identificação dos íons sódio, cloro, estrôncio, magnésio, cálcio e potássio, sendo que basicamente estes íons podem ter sido gerados a partir dos minerais dissolvidos como o K-feldspato e argilominerais. Nas amostras do poço C que foram submetidas à injeção de CO₂ por vinte anos foram observadas precipitação de calcita (experimentos com água deionizada) e identificação de cálcio, estrôncio, ferro, magnésio, potássio, cloro, sódio e manganês, sendo que estes íons devem ter sido dissolvidos de K-feldspatos e de argilominerais, como evidenciado no MEV.

Uma hipótese para o aumento de cloro nas soluções resultantes poderia estar relacionado, no caso das soluções iniciais serem muito salinas, de o CO₂ ter dessecado a solução, precipitando cloro e ao voltar a condição inicial, como o volume diminuiu, o cloro poderia ter aumentado sua concentração, porém esta hipótese só é válida para o caso das soluções salinas, por isso, ressalta-se que o aumento na concentração de cloro em todas os experimentos e em todas as condições foi inesperado, e a hipótese de que este fato foi causado pela dissolução de cimentos evaporíticos parece ser claramente a mais acertada, já que englobaria todas as condições em que as amostras foram estudadas.

Se compararmos os resultados das amostras dos poços A e C, nos quais realizaram-se experimentos, com as amostras do poço B que ainda estão sob injeção percebe-se que os resultados são muito próximos, no sentido de que só foi encontrada calcita em uma amostra analisada no MEV. Este fato nos leva à conclusão de que a molhabilidade (em óleo) foi fator definitivo para a não evidência da formação de carbonatos durante os experimentos e também durante as injeções realizadas no campo. Como o reservatório estudado é um reservatório de petróleo é muito provável que o fato de as rochas estarem encharcadas com óleo tenha prejudicado a interação do CO₂ com a rocha e tenha impossibilitado aprisionamento mineral. Este fato pode explicar, em decorrência, porque o aprisionamento mineral não foi efetivo em nenhuma das amostras dos poços estudados (A, B e C). Deste modo, conclui-se que houve aprisionamento iônico, no qual, o dióxido de carbono se encontra em espécies dissolvidas na solução, já que os minerais da rocha foram dissolvidos e migraram para a solução.

Os resultados dos modelos numéricos foram coerentes em alguns pontos (como a variação dos valores de pH e dissolução de K-feldspato, argilominerais e plagioclásio), mas foram discrepantes em outros como a formação de novas fases minerais, como, por exemplo, o caso da precipitação de halita nos experimentos com amostras do poço A, esta precipitação não foi prevista pelo modelo e mesmo assim ocorreu. Nas análises do poço B, a precipitação de calcita foi superestimada em quase todas as condições nos modelos numéricos. Porém, nas análises do poço C, o modelo previu precipitação de calcita e esta de fato ocorreu. Porém, deve-se ressaltar que o uso desta ferramenta não é aconselhada para soluções muito salinas, podendo haver uma margem de erro considerável.

A utilização de modelos numéricos se faz importante em estudos cinéticos porque podem prever taxas de dissolução e precipitação de minerais em longos períodos de tempo, porém alguns resultados demonstram a fragilidade de modelos numéricos, principalmente de equilíbrio, sendo necessário realizar sempre estudos experimentais ao mesmo tempo que desenvolver-se estes estudos.

Estudos mais criteriosos tanto numéricos como práticos envolvendo a cinética das reações, utilizando ferramentas mais precisas, podem ser sugestões de futuros

trabalhos. Possibilitando a criação de uma metodologia que permita a verificação de dissoluções e precipitações de minerais durante os experimentos.

De um modo geral, pode-se concluir que as injeções de CO₂ realizadas no campo de Buracica não estão prejudicando o mesmo, no sentido de estarem causando dano de formação (por exemplo perda de permeabilidade). Mesmo que não se tenha evidências suficientes (nas amostras do poço B) que o armazenamento mineral esteja ocorrendo, pode-se concluir que as injeções de CO₂ aumentaram a pressão do reservatório e com isso as taxas de produção de petróleo. Desta maneira entende-se que a integridade mineralógica e física do reservatório não foi afetada e por este motivo a prática do EOR pode ser considerada benéfica, sendo um bom reservatório candidato para realizar-se armazenamento geológico de CO₂ após término do processo de injeções para EOR.

O EOR ainda é favorável, sendo exemplo as amostras do poço C, na hipótese de que o CO₂ retirou parte do óleo preso nos poros e assim possibilitou uma maior interação com os minerais da rocha e favorecendo a carbonatação mineral, como foi observado em duas amostras deste poço em duas condições diferentes. Caso este que não ocorreu em nenhuma amostra do poço A (com óleo), sob nenhuma condição.

O estudo sobre o efeito do EOR no reservatório deve ser realizado de forma contínua, ou seja, nos próximos anos estudos criteriosos devem ser realizados com amostras do campo para que se possa comparar com os resultados discutidos neste trabalho, comprovando assim as hipóteses discutidas neste trabalho.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEL, M., Estudo da perícia em petrografia sedimentar e sua importância na engenharia de conhecimento. Porto Alegre: UFRGS, 2001. Tese (Doutorado em Computação), Instituto de Informática, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- ALLEY, Richard et al. Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Summary for Policymakers. 2007.
- ASCOT, Pascal. Breve história do clima. Ciência & Ambiente, número 34, UFSM, 2007.
- BACHU, S, Gunter, W D and Perkins, E H. Aquifer disposal of CO₂: Hydrodynamical and mineral trapping. Energy Conversion and Management, Volume 35, p.264-279, 1994.
- BACHU, S, Bonijoly, D., Bradshaw, J., Burruss, R.,Holloway, S., Christensen, N. P., Mathiassen, O. M. CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps. International Journal of Greenhouse Gas Gontrol 1 , 2007.
- BATEMAN, K; Turner, G; Pearce, J. M; Noy, D.J; Birchall, D; Rochelle, C.A. Large Column Experiment: Study of CO₂, Porewater, Rock Reactions and Model Test Case. Oil & Gas Science and Tecnology – Rev. IFP, Vol 60, 2005.
- BATHKE, Craig M. Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling. Second Edition, Cambridge, 2008.
- BARCLAY, S.A., Worden, R.H., 2000. Effects of reservoir wettability on quartz cementation in oil fields. Spec. Publ. Int. Ass. Sediment. 29, 103-117.

- BEECY, D. J., Kuuskraa, V.A. Status of U.S Geologic Carbon Sequestration Research and Technology. Environmental Geosciences, v.8, p. 152-159, 2001.
- BERTIER, P; Swennen, R; Laenen, B; Lagrou, D; Dreesen, R. Experimental identification of CO₂ – water – rock interactions caused by sequestration of CO₂ in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE – Belgium). Journal of Geochemical Exploration 89, 10- 14, 2006.
- BRAITSCHE, O. Entstehung und Stoffbestand der Salzagerstätten. Springer Verlag, 1962.
- BRUCE, J. P. H. L and Haites, E. F. Climate Change 1995: Economic and Social Dimension of climate Change. Cambridge University Press, New York, 1996.
- BUSCH, Andreas; Alles, Sascha, Gensterblum, Yves; Prinz, Dirk; Dewhurst, David; Raven, Mark D; Stanjek, Helge; Krooss, Bernhard M. Carbon dioxide storage potential of shales. International Journal of Greenhouse Gas Control 2 - 297 – 308, 2008.
- CROCKER, M.E.; Marchin, L.M. Wettability and adsorption characteristics of crude-oil asphaltenes and polar fractions. Journal of Petroleum Technology 40, 474-474, 1988.
- DAVIDSON, J., Freud, P. and Smith, A. Putting carbon back into the ground. IAE Greenhouse Gás R&D Programme Report, 32 pp., 2001.
- DE BONA, J; Dani, N ; Ketzer, J.M; De Ros, L.F. Dikite in shallow oil reservoirs from Recôncavo Basin, Brazil: diagenetic implications for basin evolution. Clay Minerals, 43, 213-233, 2008.
- DEVIDAL, Jean-Luc; Schott Jacques, DANDURAND, Jean-louis. An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150°C, 40 bars, and pH 2, 6.8, and 7.8. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, No. 24, pp. 5165-5186, 1997.
- DICKSON, W.R., Interpreting detrital modes of greywackes and arkoses. Journal of Sedimentary Petrology. Vol 40, N° 2, pp. 695-707, 1970.

- DUAN, Zhenhao; Sun, Rui. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology* 193, 257– 271, 2003.
- EGGENKAMP, H.G.M; Kreulen, R; Koster Van Groos, A.F. Chlorine stable isotope fractionation in evaporites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol 59, n° 24, 5169-5177, 1995.
- FOLK, R.L. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphill, Austin, Texas, 159p., 1968.
- GAZZI, P., Le arenarie del flysch sopra Cretaceo dell Appenino modenese, correlazioni con il flysch de Monghidoro. *Mineral et Petrologica Acta*. Vol 12 (1966b), pp. 69-97.
- GARCIA A.J.V., Morad S., De Ros L.F. & Al-Aasm I.S. Paleogeographical, paleoclimatic and burial history controls on the diagenetic evolution of Lower Cretaceous Serraria sandstones in Sergipe-Alagoas Basin, NE Brazil. Pp. 107_140 in: *Carbonate Cementation in Sandstones* (S. Morad, editor). IAS Special Publication, 26. International Association of Sedimentologists, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 1998.
- GIAMMAR, Daniel E; Bruant, Robert G.Jr; Peters Catherine. A. Fosterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology* 217 257 – 276, 2005.
- GLEDHILL, Dwight K; Morse, John W. Calcite dissolution kinetics in Na–Ca–Mg–Cl brines *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 5802–5813, 2006.
- GUNTER, W. D., Wiwchar, B., and Perkins, E. H., 1997. Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: Extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modelling. *Mineralogy and Petrology* 59, 121-140.
- HADLOW, R.E. Update of Industry Experience with CO₂ Injection. SPE Paper 24928, presented at the 67th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers held in Washington, DC, 4-7 October, 1992.

- HANSEN, J. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change: The Scientific Basis, 2005.
- HASHIDA, Toshiyuki; Liu, Lihui; Suto, Yuko; Bignall, Greg; Yamasaki, Nakamichi. CO₂ injection to granite and sandstone in experimental rock/hot water systems. Energy Conversion and Management, 44, 1399-1410, 2003.
- HALLOWAY, S. An Overview of the Underground disposal of Carbon Dioxide. Energy Convers. Mgmt Vol. 38, Suppl., pp. S193-S198, 1997.
- KASZUBA, John P; Janecky, David R; Snow, Marjorie G. Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository Chemical Geology 217, 277– 293, 2005.
- KASZUBA, John P; Janecky, David R; Snow. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. Applied Geochemistry 18, 1065–1080, 2003.
- KETZER, J. M. Redução das emissões de gases causadores do efeito estufa através da captura e armazenamento geológico de CO₂ in Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global, 2006. Ed. UFPR, Ecoplan.
- KETZER, J.M., Iglesias, R; Einloft, S.; Dullius, J.; Ligabue, R.; Lima, V de. Water–rock–CO₂ interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil. Applied Geochemistry (article in press), 2009.
- LIN, Hogfei; Fujii, Takasshi; Takisawa, Reisuke; Takahashi, Toru; Hashida, Toshiyuki. Experimental evaluation of interactions in supercritical CO₂/water/minerals system under geologic CO₂ sequestration conditions. Journal Materials Science 43, 2307-2315, 2008.
- LINO, U. Case History a Paradigm: Improvement of na Immiscible Gás- Injection Project in Buracica Field by Water Injection at the Gás/Oil Contact. SPE 94978-PP, 2005.

- MITO, Saeko; Xue, Ziqiu; Ohsumi, Takashi. Case study of geochemical reactions at Nagaoka CO₂ injection site, Japan. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2, 309-318, 2008.
- MORAD S., Ketzer J.M. & De Ros L.F. Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. *Sedimentology*, 47, 95_120, 2000.
- MUCCI, A., Canuel, R., Zhong, S.,. The solubility of calcite and aragonite in sulfate-free seawater and the seeded growth kinetics and composition of the precipitates at 25 _C. *Chem. Geol.* 74, 309–320, 1989.
- NOY D.J. User guide to PRECIP, a program for coupled groundwater flow and reactive solute transport. British Geological Survey Technical Report WE/98/13. British Geological Survey, Keyworth. UK, 1998.
- OELKERS, Eric; Schott, Jacques. Geochemical aspects of CO₂ sequestration. *Chemical Geology* 217, 183-186, 2005.
- PARKHURST, David L; Appelo, C.A.J. User's guide to PHREEQC (version 2) — A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Department of the Interior and U.S Geological Survey, 1999.
- POKROVSKY, Oleg S. T; Golubev, Sergey V; Schott, Jacques. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 8C and 0 to 50 atm pCO₂. *Chemical Geology* 217, 239– 255, 2005.
- PORTIER, Sandrine; Rochelle, Christopher. Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl- type waters from 0 to 300°C and from 1 to 300 bar Application to the Utsira Formation at Sleipner. *Chemical Geology* 217, 187-199, 2005.
- PEARCE, J.M., Czernichowski-Lauriol, I., Rochelle, C.A., Springer, N., Brosse, E., Sanjuan, B., Bateman, K. and Lanini, S. How will reservoir and caprock react with injected CO₂ at Sleipner? Preliminary evidence from experimental investigations. *Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-5)*, Cairns, Queensland, Australia, 2000.

- PROCHNOW, E. A; Remus, M.V; Ketzer, J.M; Gouvêa, J.C.R; Schiffer de Souza, R ; De Ros, L.F. Organic –inorganic interactions in oilfield sandstones:examples from turbidite reservoirs in the campos basin offshore eastern Brazil. *Journal of petroleum geology*, vol. 29, 1-20, 2006.
- ROCHA, P. S; Souza, A. O; Câmara, R. J. O futuro da Bacia do Recôncavo, a mais antiga província petrolífera brasileira. *Bahia Análise & Dado* 11, 32-44, 2002.
- ROSENBAUER, Robert J; Koksalan, Tamer; Palandri, James L. Experimental investigation of CO₂–brine–rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Processing Technology* 86, 1581– 1597, 2005.
- SILVA, O.B; Caixeta, J.M; Milhomem, P.S. Bacia do Recôncavo. *Boletim de Geociências*, v. 15 , n.2, PETROBRAS, 2007.
- SHAW, J.C.; Bachu, S., Screening, Evaluation, and Ranking of Oil Reservoirs Suitable for CO₂-Flood EOR and Carbon Dioxide Sequestration; *Journal of Canadian Petroleum Technology*, Vol. 41, No. 9, pp. 51-61, 2002.
- SOLOMON, S.; Qin, D.; Manning, M.; Marquis, M.; Averyt, K.; Tignor, M.M.B.; Miller, H.L. Jr.; Chen, Z. *Climate change 2007: the physical science basis*] Cambridge (United Kingdom). Intergovernmental Panel on Climate Change, 142 p., 2007.
- SOONG, Y; Goodman, A.L; McCarthy-Jones, J.R; Baltrus, J.P. Experimental and Simulation studies on mineral trapping of CO₂ with brine. *Energy Conversion and Management* 45,1845-1859, 2004.
- SJÖBERG, E.L. Kinetics and mechanism of calcite dissolutions in aqueous solutions at low temperature. *Stockholm Contr. Geology*. 32,1–96, 1978.
- SONNENFELD, P. Brines and evaporates. *Geoscience Canada*, volume 6, number 2, 1979.
- SUEKANE, T.; Nobuso, T.; Hirai, S.; Kiyota, M. Geological storage of carbon dioxide by residual gas and solubility trapping. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2, 58-64, 2008.

WIGAND, M; Carey, J.W; Schütt, H; Spangenberg, E; Erzinger, J. Geochemical effects of CO₂ sequestration in sandstones under simulated in situ conditions of deep saline aquifers. Article in press. Applied Geochemistry, 2008.

ZUFFA, G.G., Hybrid Arenites: their composition and classification. Journal of Sedimentary Petrology. Vol 50, N°1, pp. 21-29,1980.

ANEXOS



RELATÓRIO DE ENSAIO N° 21342/2008

SOLICITANTE: União Brasileira de Educação e Assistência - PUCRS
 ENDEREÇO DO SOLICITANTE: Avenida Ipiranga, 8881 - Partenon - Porto Alegre - RS
 RESPONSÁVEL PELA COLETA: Lia Weigert Bressan
 DATA DA COLETA: 7/7/2008
 PERÍODO DE REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS: 11/07/08 à 17/07/08

DADOS DO PRODUTO

PRODUTO : HD
 Nº UNIDADES COLETADAS: 01
 DATA FABRICAÇÃO: Não consta
 DATA VALIDADE: Não consta
 LOTE: Não consta

RESULTADOS

ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS		
DESCRIÇÃO DO ENSAIO	UNIDADE	RESULTADO
Cloreto	mg/L	0,064
Fluoreto	mg/L	0,027
METODOLOGIAS FÍSICO-QUÍMICOS		
Cloreto: Cromatografia Iônica		
Fluoreto: Cromatografia Iônica		

ENSAIOS ELEMENTOS MINERAIS				
DETERMINAÇÃO	UNIDADE	RESULTADO	METODO	LIMITE DE DETECÇÃO
Cálcio	mg/L	1,02	Espectrômetro de Emissão ICP OES	0,004 mg/L
Ferro	mg/L	n.d.	Espectrômetro de Emissão ICP OES	0,002 mg/L
Magnésio	mg/L	0,012	Espectrômetro de Emissão ICP OES	0,001 mg/L
Sódio	mg/L	0,082	Espectrômetro de Emissão ICP OES	0,004 mg/L

n.d.: Não Detectado;

COMENTÁRIOS

* Os resultados contidos neste documento têm significação restrita e se aplicam exclusivamente à amostra ensaiada.

Garibaldi, 18 de julho de 2008

Stella Maris Leonardi

Stella Maris Leonardi
 Química - CRQ 5ª Região - 05200398



RELATÓRIO DE ENSAIO N° 36352/2008

SOLICITANTE: União Brasileira de Educação e Assistência - PUCRS
 ENDEREÇO DO SOLICITANTE: Avenida Ipiranga, 6681 - Partenon - Porto Alegre - RS
 RESPONSÁVEL PELA COLETA: Lia Weigert Bressan
 DATA DA COLETA: 11/11/2008
 PERÍODO DE REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS: 17/11/08 à 24/11/08

DADOS DO PRODUTO

PRODUTO : Solução SSAL
 Nº UNIDADES COLETADAS: 01
 DATA FABRICAÇÃO: Não consta
 DATA VALIDADE: Não consta
 LOTE: Não consta

RESULTADOS

ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS		
DESCRIÇÃO DO ENSAIO	UNIDADE	RESULTADO
Cloretos	mg/L	7210
Fluoreto	mg/L	n.d.

METODOLOGIAS FÍSICO-QUÍMICOS
Cromatografia Iônica
Fluoreto: Cromatografia Iônica

ENSAIOS ELEMENTOS MINERAIS				
DETERMINAÇÃO	UNIDADE	RESULTADO	METODO	LIMITE DE DETECÇÃO
Alumínio	mg/L	2,81	Espectrômetro de Emissão ICP OES	0,007 mg/L
Cálcio	mg/L	333,2	Espectrômetro de Emissão ICP OES	0,004 mg/L
Estrôncio	mg/L	0,240	Espectrômetro de Emissão ICP OES	0,002 mg/L
Ferro	mg/L	0,170	Espectrômetro de Emissão ICP OES	0,002 mg/L
Magnésio	mg/L	427,0	Espectrômetro de Emissão ICP OES	0,001 mg/L
Manganês	mg/L	n.d.	Espectrômetro de Emissão ICP OES	0,001 mg/L
Potássio	mg/L	173,7	Espectrômetro de Emissão ICP OES	0,004 mg/L
Sódio	mg/L	3149,0	Espectrômetro de Emissão ICP OES	0,004 mg/L

n.d.: Não Detectado;

COMENTÁRIOS

* Os resultados contidos neste documento têm significação restrita e se aplicam exclusivamente à amostra ensaiada.

Garibaldi, 25 de novembro de 2008

Stella Maris Leonardi

Stella Maris Leonardi
 Química - CRQ 5ª Região - 05200398